

JP2003306540A

2003-10-31

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開2003-306540(P2003-306540
A)

(43)【公開日】

平成15年10月31日(2003. 10. 31)

Public Availability

(43)【公開日】

平成15年10月31日(2003. 10. 31)

Technical

(54)【発明の名称】

ポリエステル製造方法

(51)【国際特許分類第7版】

C08G 63/88

【FI】

C08G 63/88

【請求項の数】

10

【出願形態】

OL

【全頁数】

20

【テーマコード(参考)】

4J029

【Fターム(参考)】

4J029 AA03 AB04 AC01 AD01 AD07 AD10
BA03 BA04 BA05 BA10 BB13A BD07A BF09
BF25 BF26 CA02 CA04 CA05 CA06 CB05A
CB06A CB10A CB12A CC06A CD01 FC03
FC08 FC36 FC38 HA01 HA02 HB01 HB02
JA041 JA061 JA091 JA111 JA121 JA201 JB131
JB151 JB171 JC031 JC051 JC091 JC451 JC461
JC471 JC481 JC561 JC571 JC581 JC751 JF021

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication 2003- 306540(P2003-
306540A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 15*October 31 *(2003.10.31)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 15*October 31 *(2003.10.31)

(54) [Title of Invention]

MANUFACTURING METHOD OF POLYESTER

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

C08G 63/88

[FI]

C08G 63/88

[Number of Claims]

10

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

20

[Theme Code (For Reference)]

4J029

[F Term (For Reference)]

4J029 AA03 AB04 AC01 AD01 AD07 AD10 BA 03 BA 04
BA 05 BA 10 BB13A BD07A BF09 BF25 BF26 CA02 CA04
CA05 CA06 CB05A CB06A CB10A CB12A CC06ACD 01
FC03 FC08 FC36 FC38 HA01 HA02 HB01 HB02 JA041
JA061 JA091 JA111 JA121 JA201 JB131 JB151 JB171
JC031 JC051 JC091 JC451 JC461 JC471 JC481 JC561 JC571
JC581 JC751 JF021 JF031 JF041 JF131 JF141 JF161 JF181
JF191 JF221 JF321 JF361 JF381 JF471 JF541 JF571 KB02

JP2003306540A

2003-10-31

JF031 JF041 JF131 JF141 JF161 JF181 JF191
JF221 JF321 JF361 JF381 JF471 JF541 JF571
KB02 KC02 KC04 KD02 KD07 KD09 KE02
KE03 KE05 KF04 KF07 KF09 KH05 KH08
LA01 LA02 LA04 LA16 LB02 LB04 LB05
LB08

KC02 KC04 KD02 KD07 KD09 KE02 KE03 KE05 KF04
KF07 KF09 KH05 KH08 LA01 LA02 LA04 LA16 LB02
LB04 LB05 LB08

Filing

【審査請求】

[Request for Examination]

未請求

Unrequested

(21)【出願番号】

(21) [Application Number]

特願2003-32663(P2003-32663)

Japan Patent Application 2003- 32663(P2003- 32663)

(22)【出願日】

(22) [Application Date]

平成15年2月10日(2003. 2. 10)

Heisei 15*February 10*(2003.2.10)

Foreign Priority

(31)【優先権主張番号】

(31) [Priority Application Number]

特願2002-34278(P2002-34278)

Japan Patent Application 2002- 34278(P2002- 34278)

(32)【優先日】

(32) [Priority Date]

平成14年2月12日(2002. 2. 12)

Heisei 14*February 12*(2002.2.12)

(33)【優先権主張国】

(33) [Priority Country]

日本(JP)

Japan (JP)

Parties

Applicants

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000003160

0000031 60

【氏名又は名称】

[Name]

東洋紡績株式会社

TOYOBO CO. LTD. (DB 69-053-8160)

【住所又は居所】

[Address]

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Dojimahama 2-2-8

Inventors

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

仲井 保樹

** **

【住所又は居所】

[Address]

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株
式会社総合研究所内

Shiga Prefecture Otsu City Katada 2-1-1 Toyobo Co. Ltd.
(DB 69-053-8160) Central Research Laboratory *

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

JP2003306540A

2003-10-31

【氏名】

松井 義直

【住所又は居所】

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72)【発明者】

【氏名】

犬塚 憲一

【住所又は居所】

山口県岩国市灘町1番1号 東洋紡績株式会社岩国工場内

(72)【発明者】

【氏名】

衛藤 嘉孝

【住所又は居所】

滋賀県滋賀郡志賀町高城248番の20

Abstract

(57)【要約】

【課題】

長時間連続成形性に優れ、透明性および耐熱寸法安定性に優れ、結晶化速度変動が少ない成形体、特に耐熱性中空成形体を得ることができるポリエステル製造方法を提供すること。

【解決手段】

主としてテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体と、主としてエチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体とをエステル化またはエステル交換する低重合体製造工程(a)、熔融重縮合工程(b)、得られたポリエステルを水と接触処理させる工程(c)、得られたポリエステルのポリオレフィン樹脂製部材、ポリアミド樹脂製部材、ポリアセタール樹脂製部材のうち少なくともいずれか一種の部材と接触処理する工程(d)、得られたポリエステルからファインおよび/またはフィルム状物を除去する工程(e)とを含むことを特徴とするポリエステルの製造方法。

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項1】

主としてテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体と、主としてエチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体とをエステル化またはエステル交換する低重合体製造工程(a)、熔融重縮合工程(b)、得られたポリエステルを水と接触処理させる工程(c)、得られたポリエステルのポリオレフィン樹脂製部材、ポリアミド樹脂製部材、ポリアセタール樹脂製部材のうち少なくともいずれか一種の部材と接触処理する工程(d)、得られたポリエステルからファインおよび/またはフィルム状物を除去する工程(e)とを含むことを特徴とするポリエステルの製造方法。

[Name]

Matsui Yoshinao

[Address]

Shiga Prefecture Otsu City Katada 2-1-1 Toyobo Co. Ltd. (DB 69-053-8160) Central Research Laboratory *

(72) [Inventor]

[Name]

dog * Kenichi

[Address]

Yamaguchi Prefecture Iwakuni City Nada-machi 1-1 Toyobo Co. Ltd. (DB 69-053-8160) Iwakuni Works *

(72) [Inventor]

[Name]

Eto Yoshitaka

[Address]

Shiga Prefecture Shiga-gun Shiga-cho Takashiro 2No.48 *20

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

It is superior in lengthy continuous molding property, is superior in transparency, and dimensional stability on heating offer manufacturing method of polyester which can acquire molded article, especially heat resistance hollow molded article whose crystallization rate fluctuation is little.

[Means to Solve the Problems]

Mainly ethyleneglycol or low molecular weight polymer production step which ester-forming derivative esterification or transesterification is done (a), melt condensation polymerization step (b), polyester which is acquired water and step which contact process is done (c), polyester which is acquired among the polyolefin resin member, polyamide resin member, polyacetal resin member at least terephthalic acid or ester-forming derivative and, mainly member and the step which contact process of any one kind is done (d), manufacturing method of polyester which includes step (e) which removes the fine and/or film from polyester which it acquires and makes feature

[Claim(s)]

[Claim 1]

terephthalic acid or ester-forming derivative and, mainly

性誘導体と、主としてエチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体とをエステル化またはエステル交換する低重合体製造工程(a)、前記低重合体製造工程で得られた低重合体を熔融重縮合する熔融重縮合工程(b)、前記熔融重縮合工程で得られたポリエステルを水と接触処理させる水処理工程(c)、前記水処理工程で得られたポリエステルのポリオレフィン樹脂製部材、ポリアミド樹脂製部材、ポリアセタール樹脂製部材のうち少なくともいずれか一種の部材と接触処理する接触処理工程(d)、前記接触処理工程で得られたポリエステルからファインおよび/またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程(e)とを含むことを特徴とするポリエステルの製造方法。

【請求項 2】

主としてテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体と、主としてエチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体とをエステル化またはエステル交換する低重合体製造工程(a)、前記低重合体製造工程で得られた低重合体を熔融重縮合する熔融重縮合工程(b)、前記熔融重縮合工程で得られたポリエステルの固相重縮合する固相重縮合工程(f)、前記固相重縮合工程で得られたポリエステルの水と接触処理させる水処理工程(c)、前記水処理工程で得られたポリエステルのポリオレフィン樹脂製部材、ポリアミド樹脂製部材、ポリアセタール樹脂製部材のうち少なくともいずれか一種の部材と接触処理する接触処理工程(d)、前記接触処理工程で得られたポリエステルからファインおよび/またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程(e)とを含むことを特徴とするポリエステルの製造方法。

【請求項 3】

前記ポリオレフィン樹脂製部材、前記ポリアミド樹脂製部材、前記ポリアセタール樹脂製部材のうち少なくともいずれか一種の部材の表面積(cm^2)と、単位時間当たりの前記ポリエステルの処理量(トン/時)との比 A が、下記の式(1)を満足するようにして接触処理することを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

A	=	[前記部材の表面積(cm^2)] / [単位時間当たりのポリエステルの処理量(トン/時)]
---	---	--

mainly ethyleneglycol or low molecular weight polymer production step which ester-forming derivative esterification or transesterification is done (a), melt condensation polymerization step which low molecular weight polymer which is acquired with aforementioned low molecular weight polymer production step melt condensation polymerization is done (b), polyester which is acquired with aforementioned melt condensation polymerization step water and the contact process water treatment step which is done (c), manufacturing method . of polyester which polyester which is acquired with the aforementioned water treatment step among polyolefin resin member, polyamide resin member, polyacetal resin member at least member and contact process step which contact process of any one kind is done (d), includes removal process (e) such as fine which removes fine and/or film from polyester which is acquired with aforementioned contact process step and makes feature

[Claim 2]

terephthalic acid or ester-forming derivative and, mainly ethyleneglycol or low molecular weight polymer production step which ester-forming derivative esterification or transesterification is done (a), melt condensation polymerization step which low molecular weight polymer which is acquired with aforementioned low molecular weight polymer production step melt condensation polymerization is done (b), solid phase polymerization step which polyester which is acquired with aforementioned melt condensation polymerization step the solid phase condensation polymerization is done (f), polyester which is acquired with aforementioned solid phase polymerization step water and contact process water treatment step which is done (c), manufacturing method . of polyester which polyester which is acquired with the aforementioned water treatment step among polyolefin resin member, polyamide resin member, polyacetal resin member at least member and contact process step which contact process of any one kind is done (d), includes removal process (e) such as fine which removes fine and/or film from polyester which is acquired with aforementioned contact process step and makes feature

[Claim 3]

manufacturing method . of polyester which is stated in any of Claim 1 or 2 which among aforementioned polyolefin resin member, aforementioned polyamide resin member, aforementioned polyacetal resin member at least surface area of member of any one kind ($\text{cm}^{>2}</sup>$) with, treated amount of aforementioned polyester of per unit time (ton/hr) with ratio A, the contact process does to satisfy below-mentioned Formula (1) and makes feature

A	=	{surface area of aforementioned member (cm ² /SP>2</SP>)} / {treated amount of polyester of per unit time (ton/hr)}									
	=	10 ~ 5000						(1)	
	=	10 - 5000						—	1)	

【請求項 4】

前記ポリエステルが、ナトリウムの含有量(N)、マグネシウムの含有量(M)、珪素の含有量(S)及びカルシウムの含有量(C)が、下記の(2)~(5)のいずれかを満足する冷却水を用いて冷却しながらチップ化したポリエステルであることを特徴とする請求項 1~3 のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

[Claim 4]

While aforementioned polyester, content of sodium (N), content of magnesium (M), content of silicon (S) and content (C) of the calcium, cooling description below (2) - making use of cooling water which satisfies any of (5), it is a polyester which making into a chip is done and manufacturing method of polyester which is stated in any of Claim 1 ~ 3 which is made feature

N	≦	1. 0 (ppm)	(2)
N	<=	1.0 (ppm)	(2)
M	≦	0. 5 (ppm)	(3)
M	<=	0.5 (ppm)	(3)
S	≦	2. 0 (ppm)	(4)
S	<=	2.0 (ppm)	(4)
C	≦	1. 0 (ppm)	(5)
C	<=	1.0 (ppm)	(5)

【請求項 5】

前記熔融重合工程(b)と前記水処理工程(c)の中間工程および/または前記水処理工程(c)と前記接触処理工程(d)の中間工程に、ファインおよび/またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程(g)を追加することを特徴とする請求項 1、3、4 のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

[Claim 5]

Aforementioned melt condensation polymerization step (b) with intermediate process and/or aforementioned water treatment step of the aforementioned water treatment step (c) (c) with removal process (g) is added to intermediate process of aforementioned contact process step (d), manufacturing method of polyester which is stated in the any of Claim 1, 3, 4 which is made feature such as fine which removes fine and/or film

【請求項 6】

前記熔融重合工程(b)と固相重合工程(f)の中間工程、固相重合工程(f)と前記水処理工程(c)の中間工程あるいは前記水処理工程(c)と前記接触処理工程(d)の中間工程のうち少なくとも一つの中間工程に、ファインおよび/またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程(g)を追加

[Claim 6]

Aforementioned melt condensation polymerization step (b) with intermediate process, solid phase polymerization step of solid phase polymerization step (f) (f) with the intermediate process or aforementioned water treatment step of aforementioned water treatment step (c) (c) with removal process (g) is added to intermediate process of inside at least

することを特徴とする請求項 2~4 のいずれかに記載のポリエステル製造方法。

【請求項 7】

前記水処理工程(c)、前記接触処理工程(d)あるいは前記固相重合工程(f)の工程のうち少なくとも一つの工程へ供給されるポリエステルのファイン含有量、フィルム状物含有量、あるいはファイン含有量とフィルム状物含有量の合計含有量のいずれかの含有量が、500ppm 以下であることを特徴とする請求項 1~6 のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 8】

前記水処理工程(c)、前記接触処理工程(d)あるいは前記固相重合工程(f)の工程のうち少なくとも一つの工程へ供給されるポリエステル中に含まれるファインの融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度が、265 deg C 以下であることを特徴とする請求項 1~7 のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 9】

請求項 1~8 のいずれかに記載の製造方法で得られたポリエステルのファイン含有量、フィルム状物含有量、あるいはファイン含有量とフィルム状物含有量の合計含有量のいずれかの含有量が、5000ppm 以下であることを特徴とするポリエステルの製造方法。

【請求項 10】

請求項 1~9 のいずれかに記載の製造方法で得られたポリエステル中に含まれるファインの融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度が、265 deg C 以下であることを特徴とするポリエステルの製造方法。

Specification

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、飲料用ボトルをはじめとする中空成形体、フィルム、シートなどの成形体の素材として好適に用いられるポリエステルの製造方法に関するものであり、特に、透明性に優れ、結晶化速度変動が少なく、かつ耐熱寸法安定性に優れた中空成形体や透明性、滑り性および成形後の寸法安定性に優れたシート状物を与えるポ

lyester of the intermediate process of aforementioned contact process step (d), manufacturing method of polyester which is stated in any of Claim 2 ~4 which is made feature such as fine which removes fine and/or film

[Claim 7]

Aforementioned water treatment step (c), aforementioned contact process step (d) or is supplied content of any of total content of fine content, film content, or fine content and film content of polyester which, is 500 ppm or less to step of the inside at least one of step of aforementioned solid phase polymerization step (f) and manufacturing method of polyester which is stated in any of Claim 1 ~6 which is made feature

[Claim 8]

Aforementioned water treatment step (c), aforementioned contact process step (d) or most the peak temperature of high temperature side of melting peak temperature of fine which is included in the polyester which to step of inside at least one of step of the aforementioned solid phase polymerization step (f) is supplied, is 265 deg C or less and the manufacturing method of polyester which is stated in any of Claim 1 ~7 which is made feature

[Claim 9]

content of any of total content of fine content, film content, or fine content and the film content of polyester which is acquired with manufacturing method which is stated in any of Claim 1 ~8, is 5000 ppm or less and manufacturing method of polyester which is made feature

[Claim 10]

Most peak temperature of high temperature side of melting peak temperature of fine which is included in polyester which is acquired with manufacturing method which is stated in any of Claim 1 ~9, is 265 deg C or less and manufacturing method of the polyester which is made feature

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention]

As for this invention, being something regarding manufacturing method of polyester which is used for ideal as material of hollow molded article, film, sheet or other molded article which begins the beverage bottle, especially, it is superior in transparency, it is something regarding manufacturing method of polyester which gives hollow molded article where crystallization rate fluctuation is little, at

リエステルの製造方法に関するものである。

また、本発明は、中空成形体を成形する際に熱処理金型からの離型性が良好で、長時間連続成形性に優れたポリエステルの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートであるポリエステル(以下 PET と略称することがある)は、その優れた透明性、機械的強度、耐熱性、ガスバリア性等の特性により、炭酸飲料、ジュース、ミネラルウォーター等の容器の素材として採用されており、その普及はめざましいものがある。

これらの用途において、ポリエステル製ボトルに高温で殺菌した飲料を熱充填したり、また飲料を充填後高温で殺菌したりするが、通常のポリエステル製ボトルでは、このような熱充填処理時等に収縮、変形が起こり問題となる。

ポリエステル製ボトルの耐熱性を向上させる方法として、ボトル口栓部を熱処理して結晶化度を高めたり、また延伸したボトルを熱固定させたりする方法が提案されている。

特に口栓部の結晶化が不十分であったり、また結晶化度のばらつきが大きい場合にはキャップとの密封性が悪くなり、内容物の漏れが生ずることがある。

【0003】

また、果汁飲料、ウーロン茶およびミネラルウォーターなどのように熱充填を必要とする飲料の場合には、プリフォームまたは成形されたボトルの口栓部を熱処理して結晶化する方法(特開昭 55-79237 号公報、特開昭 58-110221 号公報等に記載の方法)が一般的である。

このような方法、すなわち口栓部、肩部を熱処理して耐熱性を向上させる方法は、結晶化処理をする時間・温度が生産性に大きく影響し、低温でかつ短時間で処理できる、結晶化速度が速い PET であることが好ましい。

一方、胴部についてはボトル内容物の色調を悪化させないように、成形時の熱処理を施しても

same time is superior in dimensional stability on heating and sheet which is superior in dimensional stability after transparency, lubricity and formation.

In addition, this invention, when hollow molded article forming, mold release property from the thermal processing mold being satisfactory, is something regarding manufacturing method of the polyester which is superior in lengthy continuous molding property.

【0002】

[Prior Art]

polyester (Below PET abbreviates is.) where main repeat unit is ethylene terephthalate is adopted as for the spread are remarkable ones that with transparency, mechanical strength, heat resistance, gas barrier property or other characteristic which is superior, as material of carbonated beverage, juice, mineral water or other container.

In these application, in polyester bottle beverage which sterilization is done the hot filling is done with high temperature, in addition beverage after being filled sterilization is done with high temperature, but with conventional polyester bottle, contraction and deformation happen this kind of hot filling treatment time and etc become problem.

thermal processing doing bottle mouth part heat resistance of polyester bottle as method which improves, heat-set is done method which has been proposed the bottle which raises degree of crystallization, in addition draws.

Especially, crystallization of mouth part being insufficient, in addition when scatter of degree of crystallization is large, sealing property of cap becomes bad, a leak of contents occurs, is.

【0003】

In addition, fruit juice beverage, oolong tea and mineral water or other way in case of beverage which needs hot filling, preform or thermal processing doing mouth part of bottle which formed, method (method which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 55-79237 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-110221 disclosure etc) which crystallization is done is general.

This kind of method. Namely thermal processing doing mouth part, shoulder part, heat resistance time * temperature which does crystallization process can have an influence method which improves, on productivity largely, with low temperature and can treat with short time, it is a PET where crystallization rate is fast, it is desirable.

On one hand, concerning shaft color of bottle contents in order not to deteriorate, administering thermal processing

透明であることが要求されており、口栓部と胴部では相反する特性が必要である。

【0004】

また、ボトル胴部の耐熱性を向上させるため、例えば、特公昭 59-6216 号公報に見られる通り、延伸ブロー金型の温度を高温にして熱処理する方法が採られる。

しかし、このような方法によって同一金型を用いて多数のボトル成形を続けると、長時間の運転に伴って得られるボトルが白化して透明性が低下し、商品価値のないボトルしか得られなくなる。

これは金型表面に PET に起因する付着物が付き、その結果金型汚れとなり、この金型汚れがボトルの表面に転写するためであることが分かった。

特に、近年では、ボトルの小型化とともに成形速度が高速化されてきており、生産性の面から口栓部の結晶化のための加熱時間短縮や金型汚れはより大きな問題となってきた。

【0005】

また、PET をシート状物に押し出し、これを真空成形して得た成形体に食品を充填後同一素材からなる蓋をし放置しておくことと収縮が起こり蓋の開封性が悪くなったり、また前記成形体を長期間放置しておくことと収縮が起こり蓋が出来なくなったりする。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

このような問題を解決するために種々の提案がなされている。

例えば、ポリエチレンテレフタレートにカオリン、タルク等の無機核剤を添加する方法(特開昭 56-2342 号公報、特開昭 56-21832 号公報)、モンタン酸ワックス塩等の有機核剤を添加する方法(特開昭 57-125246 号公報、特開昭 57-207639 号公報)があるが、これらの方法は異物やくもりの発生を伴い実用化には問題がある。

また、原料ポリエステルに、前記ポリエステルから熔融成形して得たポリエステル成形体を粉碎

when forming, it is a transparent, we are required, with mouth part and shaft characteristic which reciprocal is done is necessary.

[0004]

In addition, as at heat resistance of bottle shaft in order to improve, been able to look in for example Japan Examined Patent Publication Sho 59-6216 disclosure, method which thermal processing is done is taken with temperature of drawing blowing mold as high temperature.

But, when multiple bottle molding is continued with this kind of method making use of same mold, bottle which is acquired attendant upon driving the lengthy doing, whitening to decrease, only bottle which does not have commercial value it can acquire transparency and becomes.

As for this deposit which originates in PET in mold surface was attached, as a result became mold fouling, is, because this mold fouling copiesto surface of bottle, understood.

Especially, recently, with miniaturization of bottle molding speed has been done acceleration, heating time shortening and mold fouling for crystallization of the mouth part have become a larger problem from aspect of productivity.

[0005]

In addition, when after being filled when it does lid which consists of same material and leaves contraction happens and the unsealing property of lid becomes bad, in addition aforementioned molded article long period it leaves foodstuff in molded article which vacuum forming doing extrusion, this in sheet, acquires PET contraction happens and the lid becomes impossible.

[0006]

[Problems to be Solved by the Invention]

various proposition has done in order to solve this kind of problem.

method which adds kaolin, talc or other inorganic nucleating agent to for example polyethylene terephthalate (Japan Unexamined Patent Publication Showa 56-2342 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Showa 56-21832 disclosure), there is a method (Japan Unexamined Patent Publication Showa 57-125246 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Showa 57-207639 disclosure) which adds montan acid wax salt or other organic nucleating agent, but these method accompany occurrence of the foreign matter and haze and is a problem in utilization.

In addition, in starting material polyester, melt molding doing from aforementioned polyester, there is a method (Japan

した処理ポリエステルを添加する方法(特開平 5-105807 号公報)があるが、この方法は熔融成形粉碎という余分な工程が必要であり、さらにこのような後工程でポリエステル以外の夾雑物が混入する危険性があり、経済的および品質的に好ましい方法ではない。

また、耐熱性樹脂製ピ-スを口栓部に挿入する方法(特開昭 61-259946 号公報、特開平 2-269638 号公報)が提案されているが、ボトルの生産性が悪く、また、リサイクル性にも問題がある。

【0007】

また、PET チップを流動条件下にポリエチレン部材と接触させることによる PET の結晶化速度の改質法(特開平 9-71639 号公報)や、同様の条件下にポリプロピレン系樹脂またはポリアミド系樹脂からなる部材と接触させることによる PET の結晶化速度の改質法(特開平 11-209492 号公報)が提案されているが、このような方法によっても安定した結晶化速度や透明性を得るのが非常に難しいことが分かった。

【0008】

本発明は、上記従来の方法の有する問題点を解決し、透明性および耐熱寸法安定性に優れ、結晶化速度変動が少ない耐熱性成形体、特に耐熱性中空成形体を効率よく生産することができ、また金型を汚すことの少ない長時間連続成形性に優れたポリエステルの製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明のポリエステルの製造方法は、主としてテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体と、主としてエチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体とをエステル化またはエステル交換する低重合体製造工程(a)、前記低重合体製造工程で得られた低重合体を熔融重縮合する熔融重縮合工程(b)、前記熔融重縮合工程で得られたポリエステルの水と接触処理させる水処理工程(c)、前記水処理工程で得られたポリエステルのポリオレフィン樹脂製部材、ポリアミド樹脂製部材、ポリアセタール樹脂製部材のうち少なくともいずれ

Unexamined Patent Publication Hei 5-105807disclosure) which adds treatment polyester which the polyester molded article which it acquires powder fragment is done, but as for this method the excess step , melt molding powder fragment being necessary, furthermore is a risk which impurity other than polyester mixes with this kind of postprocessing , it is not a preferred method in economical or qualitative .

In addition, method (Japan Unexamined Patent Publication Showa 61- 259946disclosure , Japan Unexamined Patent Publication Hei 2- 269638disclosure) which inserts heat resistant resin make piece in the mouth part is proposed, but productivity of bottle is bad, in addition, isa problem even in recycleable .

【0007】

In addition, by fact that it contacts with polyethylene part materialunder flow condition improvement method of crystallization rate of PET (Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-71639disclosure) and, the improvement method (Japan Unexamined Patent Publication Hei 11- 209492disclosure) of crystallization rate of PET has been proposed PET chip by thefact that it contacts with member which consists of polypropylene resin or polyamide resin under similar condition , but It is very difficult to obtain crystallization rate and transparency which are stabilized even with this kind of method understood .

【0008】

manufacturing method of polyester which is superior in lengthy continuous molding property whose it is few this invention to solve problem which above-mentioned conventional method has, to be superior in transparency , and dimensional stability on heating to produce heat resistance molded article , especially heat resistance hollow molded article whose crystallization rate fluctuation is little efficiently to be possible, in addition to pollute mold is offered makes objective .

【0009】

【Means to Solve the Problems】

In order to achieve above-mentioned objective , as for manufacturing method of the polyester of this invention , terephthalic acid or ester-forming derivative and, mainly mainly the ethyleneglycol or low molecular weight polymer production step which ester-forming derivative esterification or transesterification is done (a) , melt condensation polymerization step which low molecular weight polymer which is acquired with aforementioned low molecular weight polymer production step the melt condensation polymerization is done (b) , polyester which is acquired with aforementioned melt condensation polymerization step water and contact process water treatment step which is done (c) ,

か一種の部材と接触処理する接触処理工程(d)、前記接触処理工程で得られたポリエステルからファインおよび/またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程(e)とを含むことを特徴とする。

【0010】

この場合において、前記熔融重縮合工程(b)と前記水処理工程(c)の中間工程および/または前記水処理工程(c)と前記接触処理工程(d)の中間工程に、ファインおよび/またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程(g)を追加することができる。

【0011】

また本発明のポリエステルの製造方法は、主としてテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体と、主としてエチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体とをエステル化またはエステル交換する低重合体製造工程(a)、前記低重合体製造工程で得られた低重合体を熔融重縮合する熔融重縮合工程(b)、前記熔融重縮合工程で得られたポリエステルを固相重縮合する固相重合工程(f)、前記固相重合工程で得られたポリエステルを水と接触処理させる水処理工程(c)、前記水処理工程で得られたポリエステルをポリオレフィン樹脂製部材、ポリアミド樹脂製部材、ポリアセタール樹脂製部材のうち少なくともいずれか一種の部材と接触処理する接触処理工程(d)、前記接触処理工程で得られたポリエステルからファインおよび/またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程(e)とを含むことを特徴とする。

【0012】

この場合において、前記熔融重縮合工程(b)と固相重合工程(f)の中間工程、固相重合工程(f)と前記水処理工程(c)の中間工程あるいは前記水処理工程(c)と前記接触処理工程(d)の中間工程のうち少なくとも一つの中間工程に、ファインおよび/またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程(g)を追加することができる。

【0013】

polyester which is acquired with aforementioned water treatment step among the polyolefin resin member , polyamide resin member , polyacetal resin member at least member and contact process step which contact process of any one kind is done (d) , removal process (e) such as fine which removes fine and/or film from polyester which is acquired with aforementioned contact process step is included, it makes feature.

【0010】

In this case putting, aforementioned melt condensation polymerization step (b) with intermediate process and/or aforementioned water treatment step of aforementioned water treatment step (c) (c) with it can add removal process (g) such as fine which removes fine and/or film to intermediate process of the aforementioned contact process step (d) .

【0011】

In addition as for manufacturing method of polyester of this invention , terephthalic acid or ester-forming derivative and, mainly mainly ethyleneglycol or low molecular weight polymer production step which ester-forming derivative esterification or transesterification is done (a) , melt condensation polymerization step which low molecular weight polymer which is acquired with aforementioned low molecular weight polymer production step melt condensation polymerization is done (b) , solid phase polymerization step which the polyester which is acquired with aforementioned melt condensation polymerization step solid phase condensation polymerization is done (f) , polyester which is acquired with aforementioned solid phase polymerization step water and water treatment step which contact process is done (c) , polyester which is acquired with aforementioned water treatment step among polyolefin resin member , polyamide resin member , polyacetal resin member at least member and contact process step which contact process of any one kind is done (d) , removal process (e) such as fine which removes fine and/or film from polyester which is acquired with aforementioned contact process step is included, it makes feature.

【0012】

In this case putting, aforementioned melt condensation polymerization step (b) with intermediate process , solid phase polymerization step of solid phase polymerization step (f) (f) with intermediate process or aforementioned water treatment step of the aforementioned water treatment step (c) (c) with it can add removal process (g) such as fine which removes fine and/or film to intermediate process of inside at least one of intermediate process of aforementioned contact process step (d) .

【0013】

この場合において、前記ポリオレフィン樹脂製部材、前記ポリアミド樹脂製部材、前記ポリアセタール樹脂製部材のうち少なくともいずれか一種の部材の表面積(cm²)と、単位時間当たりの前記ポリエステル処理量(トン/時)との比 A が、下記の式(1)を満足するようにして接触処理することができる。

In this case putting, among aforementioned polyolefin resin member, aforementioned polyamide resin member, aforementioned polyacetal resin member at least surface area of member of any one kind (cm²) with, treated amount of aforementioned polyester of per unit time (ton/hr) with ratio A, contact process is possible to satisfy the below-mentioned Formula (1).

A	=	〔前記部材の表面積(cm ²)〕／〔単位時間当たりのポリエステル処理量(トン／時)〕									
A	=	{surface area of aforementioned member (cm ²)} / {treated amount of polyester of per unit time (ton/hr)}									
	=	10 ~ 5000								(1)
	=	10 - 5000								—	1)

【0014】

[0014]

この場合において、前記ポリエステルが、ナトリウムの含有量(N)、マグネシウムの含有量(M)、珪素の含有量(S)及びカルシウムの含有量(C)が、下記の(2)-(5)のいずれか一つを満足する冷却水を用いて冷却しながらチップ化したポリエステルであることができる。

In this case putting, while aforementioned polyester, content of the sodium (N), content of magnesium (M), content of silicon (S) and content (C) of calcium, cooling description below (2) - making use of cooling water which satisfies any one of (5), it is a polyester which making into a chip it does, it is possible.

N	≤	1.0 (ppm)	(2)
N	<=	1.0 (ppm)	(2)
M	≤	0.5 (ppm)	(3)
M	<=	0.5 (ppm)	(3)
S	≤	2.0 (ppm)	(4)
S	<=	2.0 (ppm)	(4)
C	≤	1.0 (ppm)	(5)
C	<=	1.0 (ppm)	(5)

【0015】

[0015]

この場合において、前記水処理工程(c)、前記接触処理工程(d)あるいは前記固相重合工程(f)の工程のうち少なくとも一つの工程へ供給されるポリエステルのファイン含有量、フィルム状物含有量、あるいはファイン含有量とフィルム状物含有量の合計含有量のいずれかの含有量が、500ppm 以下であることができる。

In this case putting, aforementioned water treatment step (c), aforementioned contact process step (d) or is supplied content of any of total content of the fine content, film content, or fine content and film content of polyester which, is 500 ppm or less to step of inside at least one of step of aforementioned solid phase polymerization step (f), it is possible.

【0016】

ここで、ファインとは JIS-Z8801 による呼び寸法 1.7mm の金網をはった篩いを通過したポリエステル粉末を意味し、またフィルム状物とは JIS-Z8801 による呼び寸法 5.6mm の金網をはった篩い上に残ったポリエステルのうち、2 個以上のチップが融着したり、あるいは正常な形状より大きく切断されたチップ状物を除去後の、厚みが約 0.5mm 以下のフィルム状物を意味し、これらの含有量は下記の測定法によって測定する。

【0017】

この場合において、前記水処理工程(c)、前記接触処理工程(d)あるいは前記固相重合工程(f)の工程のうち少なくとも一つの工程へ供給されるポリエステル中に含まれるファインの融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度が、265 deg C 以下であることができる。

【0018】

ここで、下記に記載するように、ファインの融点は示差走査熱量計(DSC)で測定するが、DSCの融解ピーク温度を融点と呼ぶ。

そして、この融点を表す融解ピークは、1 つ、またはそれ以上の複数の融解ピークから構成され、本発明では、融解ピークが 1 つの場合には、そのピーク温度を、また融解ピークが複数個の場合には、これらの複数の融解ピークの内、最も高温側の融解ピーク温度を、「ファインの融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度」と称して、実施例等においては「ファインの融点」とする。

【0019】

この場合において、請求項 1~8 のいずれかに記載の製造方法で得られたポリエステルのファイン含有量、フィルム状物含有量、あるいはファイン含有量とフィルム状物含有量の合計含有量のいずれかの含有量が、5000ppm 以下であることができる。

【0020】

この場合において、請求項 1~9 のいずれかに記載の製造方法で得られたポリエステル中に含まれるファインの融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度が、265 deg C 以下であることができる。

【0021】

【0016】

Here, fine it calls with JIS -Z8801 and metal screen of dimension 1.7mm the* it is it means in addition film calls fine powder of polyester which passes sieve , with JIS -Z8801 and chip ones which metal screen of dimension 5.6mm * is among polyester which remain on sieve , the chip of 2 or more does, is more largely cut off melt adhesion or than the normal geometry after removing, thickness means film of approximately 0.5 mm or less , measures these content with below-mentioned measurement method .

【0017】

In this case putting, aforementioned water treatment step (c), aforementioned contact process step (d) or most peak temperature of high temperature side of melting peak temperature of fine which is included in polyester which to step of inside at least one of step of aforementioned solid phase polymerization step (f) is supplied, is 265 deg C or less, it is possible .

【0018】

As here, stated on description below, it measures melting point of the fine with differential scanning calorimeter (DSC), but melting peak temperature of DSC is called the melting point .

And, melting peak which displays this melting point one , or configuration is done from melting peak of plural above that, with this invention , when the melting peak is one , peak temperature , in addition when melting peak is the plurality , among melting peak of these plural , most "Most peak temperature of high temperature side of melting peak temperature of fine " with naming melting peak temperature of high temperature side , regarding Working Example etc "melting point of fine " with does.

【0019】

In this case putting, content of any of total content of fine content , film content , or fine content and film content of polyester which it acquires with the manufacturing method which it states in any of Claim 1 ~8, is 5000 ppm or less , it is possible .

【0020】

In this case putting, most peak temperature of high temperature side of melting peak temperature of the fine which is included in polyester which it acquires with manufacturing method which it states in any of Claim 1 ~9, is 265 deg C or less, it is possible .

【0021】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のポリエステル製の製造方法について詳細に説明する。

本発明に係るポリエステルは、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とエチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体とを原料として製造される、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートであるポリエステルであって、好ましくはエチレンテレフタレート単位を85モル%以上含む線状ポリエステルであり、さらに好ましくは90モル%以上、特に好ましくは95%以上含む線状ポリエステルである。

【0022】

前記ポリエステルが共重合体である場合に使用される共重合成成分としてのジカルボン酸としては、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、p-オキシ安息香酸、オキシシクロヘキサジカルボン酸等のオキシ酸及びその機能的誘導体、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸等の脂肪族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、シクロヘキサジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸及びその機能的誘導体などが挙げられる。

【0023】

前記ポリエステルが共重合体である場合に使用される共重合成成分としてのグリコールとしては、ジエチレングリコール、1,3-トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサジメタノール等の脂環族グリコール、ビスフェノール A、ビスフェノール A のアルキレンオキサイド付加物等の芳香族グリコール、ポリエチレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリアルキレングリコールなどが挙げられる。

【0024】

さらに、前記ポリエステルが共重合体である場合に使用される共重合成成分としての多官能化合物としては、酸成分として、トリメリット酸、ピロメリット酸等を挙げることができ、グリコール成分としてグリセリン、ペンタエリスリトールを挙げることができる。

以上の共重合成成分の使用量は、ポリエステルが実質的に線状を維持する程度でなければならない。

また、単官能化合物、例えば安息香酸、ナフトエ

[Embodiment of the Invention]

You explain in detail below, concerning manufacturing method of polyester of the this invention .

polyester which relates to this invention terephthalic acid or ester-forming derivative and the ethyleneglycol or is produced ester-forming derivative , as starting material with polyester where the main repeat unit is ethylene terephthalate , with linear polyester which preferably ethylene terephthalate unit 85 mole % or more is included, furthermore preferably 90mole % or more , particularly preferably 95% or more it is a linear polyester which is included.

[0022]

When aforementioned polyester is copolymer , you can list isophthalic acid , 2,6-naphthalenedicarboxylic acid , diphenyl-4,4'-dicarboxylic acid , diphenoxy ethane dicarboxylic acid or other aromatic dicarboxylic acid and its functional derivative , p- hydroxybenzoic acid , hydroxycaproic acid or other oxyacid and its functional derivative , adipic acid , sebacic acid , succinic acid , glutaric acid or other aliphatic dicarboxylic acid and its functional derivative , cyclohexane dicarboxylic acid or other aliphatic dicarboxylic acid and its functional derivative etc as dicarboxylic acid as copolymer component which is used.

[0023]

When aforementioned polyester is copolymer , you can list alkylene oxide adduct or other aromatic glycol , polyethylene glycol , polybutylene glycol or other polyalkylene glycol etc of diethylene glycol , 1,3- trimethylene glycol , tetramethylene glycol , neopentyl glycol or other aliphatic glycol , cyclohexane dimethanol or other cycloaliphatic glycol , bisphenol A , bisphenol A as glycol as copolymer component which is used.

[0024]

Furthermore, when aforementioned polyester is copolymer , trimellitic acid , pyromellitic acid etc is listed as polyfunctional compound as copolymer component which is used, as acid component , it is possible , it can list glycerine , pentaerythritol as glycol component .

amount used of copolymer component above must be extent where polyester substantially maintains linear state .

In addition, it is possible to copolymerize monofunctional

酸等を共重合させてもよい。

【0025】

上記のポリエステルは、従来公知の製造方法によって製造することが出来る。

即ち、PET の場合には、テレフタル酸とエチレングリコール及び必要により他の共重合成分を直接反応させて水を留去しエステル化した後、減圧下に重縮合を行う直接エステル化法、または、テレフタル酸ジメチルとエチレングリコール及び必要により他の共重合成分を反応させてメチルアルコールを留去しエステル交換させた後、減圧下に重縮合を行うエステル交換法により製造される。

【0026】

さらに必要に応じて極限粘度を増大させたり、また低フレーバ飲料用耐熱容器や飲料用金属缶の内面用フィルム等のように低アセトアルデヒド含有量や低環状 3 量体含有量を要求される場合は、このようにして得られた熔融重縮合されたポリエステルは固相重合される。

【0027】

前記熔融重縮合反応は、回分式反応装置で行っても良いし、また連続式反応装置で行っても良い。

これらいずれの方式においても、熔融重縮合反応は 1 段階で行っても良いし、また多段階に分けて行っても良い。

固相重合反応は、熔融重縮合反応と同様、回分式装置や連続式装置で行うことが出来る。

熔融重縮合と固相重合は連続で行っても良いし、分割して行ってもよい。

【0028】

以下にはポリエチレンテレフタレート为例にして連続方式での好ましい製造方法の一例について説明する。

まず、エステル化反応により低重合体を製造する場合について説明する。

テレフタル酸またはそのエステル誘導体 1 モルに対して 1.02~1.5 モル、好ましくは 1.03~1.4 モルのエチレングリコールが含まれたスラリーを調整し、これをエステル化反応工程に連続的に供給する。

compound, for example benzoic acid, naphthoic acid etc.

【0025】

Produces above-mentioned polyester, is possible with manufacturing method of prior public knowledge.

Namely, in case of PET, other copolymer component reacting directly with terephthalic acid, and ethyleneglycol and necessity to remove water and the other copolymer component reacting esterification after doing, with direct esterification, or the dimethyl terephthalate and ethyleneglycol and necessity to do condensation polymerization under vacuum to remove methyl alcohol, after ester exchange, it is produced by transesterification method which does condensation polymerization under vacuum.

【0026】

Furthermore when increases according to need intrinsic viscosity, in addition film or other like interior surface of heat resistant container for low flavor beverage and metal can for beverage low acetaldehyde content and low cyclic trimer content it is required, melt condensation polymerization which it acquires in this way polyester which is done is done solid phase polymerization.

【0027】

It is good doing aforementioned melt condensation polymerization reaction, with batch equipment and, in addition it is good doing with continuous reaction device.

And it is good regarding these whichever system doing melt condensation polymerization reaction with single step and, in addition dividing into multiple steps, it is good doing.

Similarity to melt condensation polymerization reaction, it does solid phase polymerization reaction, with batch equipment or continuous equipment, it is possible.

melt condensation polymerization and solid phase polymerization are good doing with continuation and, dividing, it is possible to do.

【0028】

With polyethylene terephthalate as example you explain below with continuous method is desirable concerning one example of manufacturing method where.

First, when low molecular weight polymer is produced with esterification reaction being attached, you explain.

You adjust slurry where ethyleneglycol of 1.02 - 1.5 mole, preferably 1.03~1.4 mole is included terephthalic acid or vis-a-vis ester derivative 1 mole this supply to continuous in the esterification reaction step.

する。

【0029】

エステル化反応は、少なくとも2個のエステル化反応器を直列に連結した多段式装置を用いてエチレングリコールが還流する条件下で、反応によって生成した水またはアルコールを精留塔で系外に除去しながら実施する。

第1段目のエステル化反応の温度は240~270 deg C、好ましくは245~265 deg C、圧力は0.2~3 kg/cm²G、好ましくは0.5~2 kg/cm²Gである。

最終段目のエステル化反応の温度は通常250~280 deg C、好ましくは255~275 deg Cであり、圧力は通常0~1.5 kg/cm²G、好ましくは0~1.3 kg/cm²Gである。

3段階以上で実施する場合には、中間段階のエステル化反応の反応条件は、上記第1段目の反応条件と最終段目の反応条件の間の条件である。

これらのエステル化反応の反応率の上昇は、それぞれの段階で滑らかに分配されることが好ましい。

最終的にはエステル化反応率は90%以上、好ましくは93%以上に達することが望ましい。

これらのエステル化反応により分子量500~5000程度の低重合体得られる。

【0030】

上記エステル化反応は原料としてテレフタル酸を用いる場合は、テレフタル酸の酸としての触媒作用により無触媒でも反応させることができるが重縮合触媒の共存下に実施してもよい。

【0031】

また、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ベンジルジメチルアミンなどの第3級アミン、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラ-n-ブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウムなどの水酸化第4級アンモニウムおよび炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウムなどの塩基性化合物を少量添加して実施すると、ポリエチレンテレフタレートの主鎖中のジオキシエチレンテレフタレート成分単位の割合を比較的低水準(全ジオール成分に対して5モル%以下)に保持できるので好ましい。

【0032】

【0029】

While ethyleneglycol under condition which reflux is done, with the rectification column removing water or alcohol which is formed with reaction in outside the system, making use of multistage device which connects esterification reactor of at least two to the linear array it executes esterification reaction.

As for temperature of esterification reaction of first step as for 240 - 270 deg C, preferably 245~265 deg C, pressure they are 0.2 - 3 kg/cm²G, preferably 0.5~2 kg/cm²G.

As for temperature of esterification reaction of last step with usually 250 - 280 deg C preferably 255~275 deg C, as for pressure they are usually 0 - 1.5 kg/cm²G, preferably 0~1.3 kg/cm²G.

When it executes with 3 steps or more, reaction condition of esterification reaction of intermediate stage is reaction condition of above-mentioned first step and condition between reaction condition of last step.

As for rise of reaction ratio of these esterification reaction, with respective step is distributed in smooth is desirable.

As for finally as for esterification reaction ratio it reaches to 90% or more, preferably 93% or more, it is desirable.

low molecular weight polymer of molecular weight 500~5000 extent is acquired by these esterification reaction.

【0030】

When terephthalic acid is used as starting material, it can react above-mentioned esterification reaction even with no catalyst with catalysis as acid of terephthalic acid, but it is possible to execute under coexisting of condensation catalyst.

【0031】

In addition, trace addition doing triethylamine, tri-n-butylamine, benzyl dimethyl amine or other tertiary amine, tetraethyl ammonium hydroxide, hydroxide tetra-n-butyl ammonium, trimethyl benzyl ammonium hydroxide or other quaternary ammonium hydroxide and lithium carbonate, sodium carbonate, potassium carbonate, sodium acetate or other basic compound, when it executes, because you can keep ratio of dioxyethylene terephthalate component unit in main chain of polyethylene terephthalate relatively in low level (Vis-a-vis total diol component 5 mole % or less), it is desirable.

【0032】

次に、エステル交換反応によって低重合体を製造する場合は、テレフタル酸ジメチル 1 モルに対して 1.1~1.6 モル、好ましくは 1.2~1.5 モルのエチレングリコールが含まれた溶液を調整し、これをエステル交換反応工程に連続的に供給する。

【0033】

エステル交換反応は、1~2 個のエステル交換反応器を直列に連結した装置を用いてエチレングリコールが還留する条件下で、反応によって生成したメタノールを精留塔で系外に除去しながら実施する。

第 1 段目のエステル交換反応の温度は 180~250 deg C、好ましくは 200~240 deg C である。

最終段目のエステル交換反応の温度は通常 230~270 deg C、好ましくは 240~265 deg C であり、エステル交換触媒として、亜鉛、カドミウム、マグネシウム、マンガン、コバルト、カルシウム、バリウムなどの脂肪酸塩、炭酸塩や鉛、亜鉛、アンチモン、ゲルマニウムの酸化物等を用いる。

これらのエステル交換反応により分子量約 200~500 程度の低重合体を得られる。

ここで、低重合体製造工程(a)とは、前記のエステル化反応またはエステル交換反応によって低重合体を得る工程をいう。

【0034】

前記の出発原料であるジメチルテレフタレート、テレフタル酸またはエチレングリコールとしては、パラキシレンから誘導されるバージンのジメチルテレフタレート、テレフタル酸あるいはエチレンから誘導されるエチレングリコールは勿論のこと、使用済み PET ボトルからメタノール分解やエチレングリコール分解などのケミカルリサイクル法により回収したジメチルテレフタレート、テレフタル酸、ビスヒドロキシエチルテレフタレートあるいはエチレングリコールなどの回収原料も、出発原料の少なくとも一部として利用することが出来る。

前記回収原料の品質は、使用目的に応じた純度、品質に精製されていなければならないことは言うまでもない。

【0035】

次いで得られた低重合体は多段階の液相縮重合工程に供給される。

When next, low molecular weight polymer is produced with transesterification, you adjust solution where ethyleneglycol of 1.1 - 1.6 mole, preferably 1.2~1.5mole is included vis-a-vis dimethyl terephthalate 1mole this supply to continuous in transesterification step.

【0033】

While ethyleneglycol under condition which * stopping is done, with the rectification column removing methanol which is formed with reaction in outside the system, making use of device which connects ester exchange reactor 1 - 2 to linear array it executes transesterification.

temperature of transesterification of first step is 180 - 250 deg C, preferably 200~240 deg C.

temperature of transesterification of last step usually with 230 - 270 deg C, preferably 240~265 deg C, uses zinc, cadmium, magnesium, manganese, cobalt, calcium, barium or other aliphatic acid salt, carbonate and oxide etc of lead, zinc, antimony, germanium as ester exchange catalyst.

low molecular weight polymer of molecular weight approximately 200 - 500 extent is acquired by these transesterification.

Here, low molecular weight polymer production step (a) with, it is step which obtains low molecular weight polymer with aforementioned esterification or transesterification.

【0034】

As for ethyleneglycol which is induced from dimethyl terephthalate, terephthalic acid or ethylene of the virgin which is induced from paraxylene as dimethyl terephthalate, terephthalic acid or ethyleneglycol which is a aforementioned starting material, dimethyl terephthalate, terephthalic acid, bis hydroxyethyl terephthalate or ethyleneglycol or other recovery starting material which recovers from of course, after use PET bottle with methanol disassembly and the ethyleneglycol disassembly or other chemical recycling method, It utilizes it is possible at least as portion of starting material.

quality of aforementioned recovery starting material must be refined to the purity, quality which responds to use objective.

【0035】

low molecular weight polymer which is acquired next is supplied to liquid phase condensation polymerization step of the multiple steps.

重縮合反応条件は、第 1 段階目の重縮合の反応温度は 250~290 deg C、好ましくは 260~280 deg C であり、圧力は 500~20Torr、好ましくは 200~30Torr で、最終段階の重縮合反応の温度は 265~300 deg C、好ましくは 275~295 deg C であり、圧力は 10~0.1Torr、好ましくは 5~0.5Torr である。

3 段階以上で実施する場合には、中間段階の重縮合反応の反応条件は、上記第 1 段目の反応条件と最終段目の反応条件の間の条件である。

これらの重縮合反応工程の各々において到達される極限粘度の上昇の度合は滑らかに分配されることが好ましい。

【0036】

重縮合反応は、重縮合触媒を用いて行う。

ゲルマニウム、アンチモン、チタン、またはアルミニウムの化合物が用いられるが、特にゲルマニウム化合物またはこれとチタン化合物、あるいはゲルマニウム化合物またはこれとアルミニウム化合物の混合使用も好都合である。

これらの化合物は、粉体、水溶液、エチレングリコール溶液、エチレングリコールのスラリー等として反応系に添加される。

【0037】

ゲルマニウム化合物としては、無定形二酸化ゲルマニウム、結晶性二酸化ゲルマニウム粉末またはエチレングリコールのスラリー、結晶性二酸化ゲルマニウムを水に加熱溶解した溶液またはこれにエチレングリコールを添加加熱処理した溶液等が使用されるが、特に本発明に係るポリエステルを得るには二酸化ゲルマニウムを水に加熱溶解した溶液、またはこれにエチレングリコールを添加加熱した溶液を使用するのが好ましい。

また、これらの他に、四酸化ゲルマニウム、水酸化ゲルマニウム、亜酸化ゲルマニウム、塩化ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラ-n-ブトキシド、亜リン酸ゲルマニウム等の化合物が挙げられる。

ゲルマニウム化合物を使用する場合、その使用量はポリエステル樹脂中のゲルマニウム残存量として 10~150ppm、好ましくは 13~100ppm、更に好ましくは 15~70ppm である。

【0038】

As for condensation polymerization condition, as for reaction temperature of condensation polymerization of first step with 250- 290 deg C, preferably 260~280 deg C, as for pressure with 500 - 20 Torr, preferably 200~30Torr, as for temperature of condensation polymerization of final step with 265 - 300 deg C, preferably 275~295 deg C, as for pressure they are 10 - 0.1 Torr, preferably 5~0.5Torr.

When it executes with 3 steps or more, reaction condition of condensation polymerization of intermediate stage is reaction condition of above-mentioned first step and condition between reaction condition of last step.

extent of rise of intrinsic viscosity which arrives in each of these condensation polymerization step is distributed in smooth is desirable.

【0036】

It does condensation polymerization, making use of condensation catalyst.

It can use compound of germanium, antimony, titanium, or aluminum, but especially germanium compound or this and titanium compound, or germanium compound or this and also mixed use of aluminum compound is conducive.

These compound are added to reaction system as slurry etc of powder, aqueous solution, ethyleneglycol solution, ethyleneglycol.

【0037】

As germanium compound, slurry, crystalline germanium dioxide of irregular germanium dioxide, crystalline germanium dioxide powder or ethyleneglycol solution which the thermal decomposition is done or solution etc which ethyleneglycol addition heat treatment is done is used for water in this, but to obtain polyester which relates to especially this invention, germanium dioxide in water solution, which thermal decomposition is done or it is desirable in this to use solution which it adds heats ethyleneglycol.

In addition, you can list to these other things, four germanium oxide, germanium hydroxide, oxalic acid germanium, germanium chloride, germanium tetraethoxide, germanium tetra-n- butoxide, germanium phosphate or other compound.

When germanium compound is used, amount used 10 - 150 ppm, preferably 13~100ppm, furthermore is the preferably 15~70ppm as germanium residual amount in polyester resin.

【0038】

チタン化合物としては、テトラエチルチタネ-ト、テトライソプロピルチタネ-ト、テトラ-n-プロピルチタネ-ト、テトラ-n-ブチルチタネ-ト等のテトラアルキルチタネ-トおよびそれらの部分加水分解物、酢酸チタン、蔞酸チタニル、蔞酸チタニルアンモニウム、蔞酸チタニルナトリウム、蔞酸チタニルカリウム、蔞酸チタニルカルシウム、蔞酸チタニルストロンチウム等の蔞酸チタニル化合物、トリメリット酸チタン、硫酸チタン、塩化チタン、チタンハロゲン化合物の加水分解物、シュウ化チタン、フッ化チタン、六フッ化チタン酸カリウム、六フッ化チタン酸アンモニウム、六フッ化チタン酸コバルト、六フッ化チタン酸マンガ、チタンアセチルアセトナート等が挙げられる。

チタン化合物は、生成ポリマ-中のチタン残存量として0.1~10ppmの範囲になるように添加する。

【0039】

アンチモン化合物としては、三酸化アンチモン、酢酸アンチモン、酒石酸アンチモン、酒石酸アンチモンカリ、オキシ塩化アンチモン、アンチモングリコレート、五酸化アンチモン、トリフェニルアンチモン等が挙げられる。

アンチモン化合物は、生成ポリマ-中のアンチモン残存量として50~250ppmの範囲になるように添加する。

【0040】

また、アルミニウム化合物としては、具体的には、ギ酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、プロピオン酸アルミニウム、蔞酸アルミニウム、アクリル酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、安息香酸アルミニウム、トリクロロ酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、クエン酸アルミニウム、サリチル酸アルミニウムなどのカルボン酸塩、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、炭酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、ホスホン酸アルミニウムなどの無機酸塩、アルミニウムメトキサイド、アルミニウムエトキサイド、アルミニウム n-プロポキシド、アルミニウム iso-プロポキシド、アルミニウム n-ブトキシド、アルミニウム t-ブトキシドなどアルミニウムアルコキシド、アルミニウムアセチルアセトナート、アルミニウムアセチルアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテートジ iso-プロポキシドなどのアルミニウムキレート化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物およびこれらの部分加水分解物、酸化アルミ

As titanium compound, you can list tetraethyl titanate, tetraisopropyl titanate, tetra -n- propyl titanate, tetra -n- butyl titanate or other tetraalkyl titanate and hydrolysate, [shuu] conversion titanium, fluoride titanium, hexafluoro potassium titanate, hexafluoro titanic acid ammonium, hexafluoro cobalt titanate, hexafluoro titanic acid manganese, titanium acetoacetate etc of those partial hydrolysis product, titanium acetate, oxalic acid titanyl, oxalic acid titanyl ammonium, oxalic acid titanyl sodium, oxalic acid titanyl potassium, oxalic acid titanyl calcium, oxalic acid titanyl strontium or other oxalic acid titanyl compound, titanium trimellitate, titanium sulfate, titanium chloride, titanium halide.

In order to become range of 0.1 - 10 ppm as titanium residual amount in produced polymer, it adds titanium compound.

【0039】

As antimony compound, you can list antimony trioxide, antimony acetate, antimony tartrate, potassium antimony tartrate, antimony oxychloride, antimony glycolate, antimony pentoxide, triphenyl antimony etc.

In order to become range of 50 - 250 ppm as antimony residual amount in produced polymer, it adds antimony compound.

【0040】

In addition, concretely, aluminum alkoxide, aluminum acetylacetate, aluminum acetyl acetate, aluminum ethyl acetoacetate, aluminum ethyl acetoacetate di iso-propoxide or other aluminum chelate compound, trimethyl aluminum, triethyl aluminum or other organo-aluminum compound and these partial hydrolysis product, aluminum oxide etc such as aluminum formate, aluminum acetate, basic aluminum acetate, propanoic acid aluminum, oxalic acid aluminum, aluminum acrylate, aluminum laurate, aluminum stearate, aluminum benzoate, trichloroacetic acid aluminum, aluminum lactate, aluminum citrate, aluminum salicylate or other carbonate, aluminum chloride, aluminum hydroxide, hydroxide aluminum chloride, poly aluminum chloride, aluminum nitrate, aluminum sulfate, aluminum carbonate, aluminum phosphate, phosphonic acid aluminum or other inorganic acid salt, aluminum methoxide, aluminum ethoxide, aluminum n- propoxide, aluminum iso-propoxide, aluminum n- butoxide, aluminum t-butoxide you can list as aluminum compound.

ニウムなどが挙げられる。

これらのうちカルボン酸塩、無機酸塩およびキレート化合物が好ましく、これらの中でもさらに塩基性酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウムおよびアルミニウムアセチルアセトネートがとくに好ましい。

アルミニウム化合物は、生成ポリマ-中のアルミニウム残存量として 5~200ppm の範囲になるように添加する。

【0041】

また、本発明のポリエステル製造においては、アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物を併用してもよい。

アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物は、これら元素の酢酸塩等のカルボン酸塩、アルコキサイド等があげられ、粉体、水溶液、エチレングリコール溶液等として反応系に添加される。

アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物は、生成ポリマ-中のこれらの元素の残存量として 1~50ppm の範囲になるように添加する。

前記の触媒化合物は、前記のポリエステル生成反応工程の任意の段階で添加することができる。

【0042】

また、安定剤として種々のリン化合物を使用することができる。

本発明で使用するリン化合物としては、リン酸、亜リン酸およびそれらの誘導体、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物等が挙げられる。

具体例としてはリン酸、リン酸トリメチルエステル、リン酸トリエチルエステル、リン酸トリブチルエステル、リン酸トリフェニルエステル、リン酸モノメチルエステル、リン酸ジメチルエステル、リン酸モノブチルエステル、リン酸ジブチルエステル、亜リン酸、亜リン酸トリメチルエステル、亜リン酸トリエチルエステル、亜リン酸トリブチルエステル、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジエチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、ベンジルホスホン酸ジメチル、ベン

carbonate, inorganic acid salt and chelate compound among these are desirable, furthermore the basic aluminum acetate, aluminum lactate, aluminum chloride, aluminum hydroxide, hydroxide aluminum chloride, poly aluminum chloride and aluminum acetylacetonate especially are desirable even among these.

In order to become range of 5 - 200 ppm as aluminum residual amount in produced polymer, it adds aluminum compound.

【0041】

In addition, it is possible to jointly use alkali metal compound or alkaline earth metal compound at time of producing polyester of this invention.

As for alkali metal compound or alkaline earth metal compound, acetate or other carbonate, alkoxide etc of these element is listed, is added to reaction system as powder, aqueous solution, ethyleneglycol solution etc.

In order to become range of 1 - 50 ppm in produced polymer remain and others as residual amount of element, it adds alkali metal compound or alkaline earth metal compound.

It can add aforementioned catalyst compound, with step of option of aforementioned polyester producing reaction step.

【0042】

In addition, various phosphorus compound can be used as stabilizer.

You can list phosphoric acid, phosphorous acid and those derivative, phosphonic acid compound, phosphinic acid compound, phosphine oxide compound, phosphonic acid compound, phosphinous acid compound, phosphine compound etc as phosphorus compound which is used with this invention.

It is possible to use, these with such as phosphoric acid, trimethyl phosphate ester, triethylphosphate ester, tributyl phosphate ester, phosphoric acid tri phenyl ester, monomethyl phosphate ester, dimethylphosphate ester, monobutyl phosphate ester, dibutyl phosphate ester, phosphorous acid, trimethyl phosphite ester, triethyl phosphite ester, tributyl phosphite ester, dimethyl methylphosphonate, diphenyl methylphosphonate, dimethyl phenylphosphonate, diethyl phenyl phosphonate, diphenyl phenylphosphonate, benzyl phosphonic acid dimethyl, benzyl phosphonic acid diethyl, diphenylphosphine acid,

ジルホスホン酸ジエチル、ジフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸メチル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、フェニルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸メチル、フェニルホスフィン酸フェニル、ジフェニルホスフィンオキシド、メチルジフェニルホスフィンオキシド、トリフェニルホスフィンオキシド等であり、これらは単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。

リン化合物は、生成ポリマ-中のリン残存量として1~1000ppmの範囲になるように前記のポリエステル生成反応工程の任意の段階で添加することができる。

【0043】

前記の最終重縮合反応器より得られた熔融ポリエステルは、ダイスより水中に押出されて水中でカットする方式、あるいは大気中に押出された後、直ちに冷却水で冷却しながらカットする方式等によってチップ化される。

ここで、熔融重縮合工程(b)とは、低重合体製造工程(a)終了後から、最終熔融重縮合反応器よりダイスを経由して吐出された熔融ポリエステルのチップ化する段階までを言い、サイロ等の熔融重縮合チップ貯蔵装置を含んでもよい。

【0044】

前記の熔融重縮合ポリエステルの極限粘度は用途によって所望の極限粘度にすることができ、0.55~0.90dl/gであることが好ましい。

より好ましくは0.60~0.85dl/gであり、さらに好ましくは0.65~0.80dl/gの範囲である。

【0045】

ポリエステルのチップの形状は、シリンダ-型、角型、球状または扁平な板状等の何れでもよく、その平均粒径は、通常1.5~5mm、好ましくは1.6~4.5mm、さらに好ましくは1.8~4.0mmの範囲である。

例えば、シリンダ-型の場合には、長さは1.5~4mm、径は1.5~4mm程度であるのが実用的である。

球状粒子の場合には、最大粒子径が平均粒子径の1.1~2.0倍、最小粒子径が平均粒子径の0.7倍以上であるのが実用的である。

diphenylphosphine acid methyl, diphenylphosphine phenyl oxide, phenyl phosphinic acid, phenyl phosphinic acid methyl, phenyl phosphinic acid phenyl, diphenylphosphine oxide, methyl diphenylphosphine oxide, triphenyl phosphine oxide with alone as the embodiment, in addition to jointly use 2 kinds or more is possible.

In order to become range of 1 - 1000 ppm as phosphorus residual amount in produced polymer, it can add phosphorus compound, with step of option of theaforementioned polyester producing reaction step.

【0043】

From aforementioned final polycondensation reactor molten polyester which is acquired, from the die extrusion being done in underwater, while in system, or the atmosphere which it cuts off at underwater extrusion after being done, atonce cooling with cooling water is done making into a chip with such as system which it cuts off.

Here, melt condensation polymerization step (b) with, from after low molecular weight polymer production step (a) ending, it is to the step which molten polyester which discharges via die from final melt condensation polymerization reaction vessel making into a chip is done, is possible to include silo or other melt condensation polymerization chip storage device.

【0044】

With application it can designate intrinsic viscosity of aforementioned melt condensation polymerization polyester as desired intrinsic viscosity, but they are 0.55 - 0.90 dl/g, it is desirable.

With more preferably 0.60~0.85dl/g, furthermore it is a range of preferably 0.65~0.80dl/g.

【0045】

geometry of chip of polyester, cylinder type, is good rectangular type, spherical shape or flat platelet or other whichever, average particle diameter usually 1.5 - 5 mm, preferably 1.6~4.5mm, furthermore is range of preferably 1.8~4.0mm.

In case of for example cylinder type, as for length as for 1.5 - 4 mm, diameters fact that they are 1.5 - 4 mm extent is practical.

In case of spherical particle, maximum particle diameter fact that 1.1 - 2.0 times, minimum particle diameter of the average particle diameter are 0.7 times or more of average particle diameter is practical.

また、チップの重量は 10~30mg/個の範囲が実用的である。

【0046】

また、チップ化工程の冷却水中のナトリウムの含有量、マグネシウムの含有量、珪素の含有量及びカルシウムの含有量をそれぞれ N、M、S、C とした場合、下記の(2)~(5)の少なくとも一つ、好ましくすべてを満足するようにして溶融重縮合ポリエステルチップ化を行うのが好ましい。

$N \leq 1.0(\text{ppm})$ (2)

M	\leq	0. 5 (ppm)	(3)
M	$<=$	0.5 (ppm)	(3)
S	\leq	2. 0 (ppm)	(4)
S	$<=$	2.0 (ppm)	(4)
C	\leq	1. 0 (ppm)	(5)
C	$<=$	1.0 (ppm)	(5)

【0047】

前記の条件を外れる冷却水を用いた場合には、これらの金属含有化合物がポリエステルチップ表面に付着し、得られた最終のポリエステルの結晶化速度が非常に早く、またその変動が大きくなり好ましくない。

【0048】

前記のようにして前記溶融重縮合工程(b)を経たポリエステルは、水処理工程(c)あるいは後記の固相重合工程(f)に送られる。

【0049】

低フレ-バ-飲料用耐熱容器や飲料用金属缶の内面用フィルム等のように低アセトアルデヒド含有量や低環状 3 量体含有量を要求される場合は、このようにして得られた溶融重縮合ポリエステルは固相重合される。

前記のポリエステルの従来公知の方法によって固相重合する。

まず固相重合に供される前記のポリエステルは、不活性ガス下または減圧下あるいは水蒸気または水蒸気含有不活性ガス雰囲気下において、100~210 deg C の温度で 1~5 時間加熱し

In addition, weight of chip 10 - 30 mg / range is practical .

【0046】

In addition, when content of content , silicon of content , magnesium of the sodium in cooling water of making into a chip step and content of calcium is designated as N, M, S, C respectively, it is desirable to do making into a chip of melt condensation polymerization polyester , to satisfy everything description below (2) - at least one , of (5) to be desirable.

$N \leq 1.0 (\text{ppm})$ (2)

【0047】

When aforementioned condition cooling water which comes off is used, these metal-containing compound deposit in polyester chip surface , crystallization rate of polyester of final which is acquired becomes quick, in addition fluctuation large very and is not desirable.

【0048】

polyester which passes aforementioned melt condensation polymerization step (b) aforementioned way water treatment step (c) or is sent to solid phase polymerization step (f) of postscript.

【0049】

film or other like interior surface of heat resistant container for low flavor beverage and metal can for beverage when low acetaldehyde content and low cyclic trimer content it is required, the melt condensation polymerization polyester which it acquires in this way is done solid phase polymerization .

Aforementioned polyester solid phase polymerization is done with method of the prior public knowledge .

First aforementioned polyester which is offered to solid phase polymerization is done 1- 5 hours heating with temperature of 100 - 210 deg C in under under the inert gas or under or water vapor or water vapor-containing inert gas atmosphere

て予備結晶化される。

次いで不活性ガス雰囲気下または減圧下に 190~230 deg C の温度で 1~30 時間の固相重合を行う。

ここで、固相重合工程(f)とは、チップ化工程終了後から水処理工程(c)の水処理装置の手前までの工程を言い、サイロ等の固相重合チップ貯蔵装置を含んでもよい。

【0050】

つぎに前記の熔融重縮合工程(b)や固相重合工程(f)によって得られたポリエステルは、環状三量体などのオリゴマー類が成形時に金型内面や金型のガスの排気口、排気管等に付着して生じる金型汚れ等を防止するために、水処理工程(c)において重縮合触媒を失活処理させる。

ポリエステルの触媒失活処理方法としては、熔融重縮合後や固相重縮合後にポリエステルチップを水や水蒸気または水蒸気含有気体と接触処理する方法が挙げられる。

【0051】

前記のポリエステルチップを水や水蒸気または水蒸気含有気体と接触処理する方法を次に述べる。

水との接触処理方法としては、水中に浸ける方法やシャワーでチップ上に水をかける方法等が挙げられる。

処理時間としては 5 分~2 日間、好ましくは 10 分~1 日間、さらに好ましくは 30 分~10 時間で、水の温度としては 20~180 deg C、好ましくは 40~150 deg C、さらに好ましくは 50~120 deg C である。

【0052】

以下に水処理を工業的に行う方法を例示するが、これに限定するものではない。

また処理方法は連続方式、バッチ方式のいずれであっても差し支えないが、工業的に行うためには連続方式の方が好ましい。

【0053】

熱水処理方法としては、水中に浸ける方法やシャワーでチップ上に水をかける方法等が挙げられる。

vacuum , preparatory crystallization .

Next under inert gas atmosphere or under vacuum solid phase polymerization of 1 - 30 hour is done with temperature of 190 - 230 deg C.

Here, solid phase polymerization step (f) with, it is step to viewer-proximal of water treatment device of water treatment step (c) from after making into a chip step ending, is possible to include the silo or other solid phase-polymerized chips storage device .

【0050】

Next aforementioned melt condensation polymerization step (b) and cyclic trimer or other oligomers when forming depositing in mold interior surface , and exhaust port , exhaust pipe etc of gas of mold in order to prevent mold fouling etc which it occurs, condensation catalyst inactivating treatment it does the polyester which is acquired with solid phase polymerization step (f) , in water treatment step (c) .

As catalyst inactivating treatment method of polyester , water and water vapor or water vapor content vapor and method which contact process is done can list polyester chip after melt condensation polymerization and after solid phase condensation polymerization .

【0051】

Aforementioned polyester chip water and water vapor or water vapor content vapor and method which contact process is done is expressed next.

As contact process method of water, dampen * * you can list to underwater method and method etc which pours water on on chip with shower .

As process time 5 min ~2 day , preferably 10 min ~1 day , furthermore with preferably 30 min ~10 hours , 20 - 180 deg C, preferably 40~150 deg C, furthermore it is a preferably 50~120 deg C as temperature of water.

【0052】

method which below does water treatment in industrially is illustrated, but it is not something which is limited in this.

In addition processing method does not become inconvenient with whichever of continuous method , batch system . In order to do in industrially , continuous method is more desirable.

【0053】

As hot water treatment method , dampen * * you can list to underwater method and method etc which pours water on on chip with the shower .

処理時間としては 5 分~2 日間、好ましくは 10 分~1 日間、さらに好ましくは 30 分~10 時間で、水の温度としては 20~180 deg C、好ましくは 40~150 deg C、さらに好ましくは 50~120 deg C である。

【0054】

以下に水処理を工業的に行う方法を例示するが、これに限定するものではない。

また処理方法は連続方式、バッチ方式のいずれであっても差し支えないが、工業的に行うためには連続方式の方が好ましい。

【0055】

ポリエステルチップをバッチ方式で水処理する場合は、サイロタイプの処理槽が挙げられる。

すなわちバッチ方式でポリエステルのチップをサイロへ受け入れ水処理を行う。

ポリエステルのチップを連続方式で水処理する場合は、塔型の処理槽に継続的又は間欠的にポリエステルのチップを上部より受け入れ、水処理させることができる。

【0056】

水処理方法が連続方式の場合であってもバッチ方式の場合であっても、系外から導入する水の中に存在する粒径が 1~25 μ m の粒子の個数を X、ナトリウムの含有量を N、マグネシウムの含有量を M、カルシウムの含有量を C を、珪素の含有量を S とした場合、下記(5)~(9)の少なくとも一つ、好ましくはすべてを満足させて水処理を行うのが望ましい。

As process time 5 min ~2day , preferably 10 min ~1 day , furthermore with preferably 30 min ~10 hours , 20 - 180 deg C, preferably 40~150 deg C, furthermore it is a preferably 50~120 deg C as temperature of water.

【0054】

method which below does water treatment in industrially is illustrated, but it is not something which is limited in this.

In addition processing method does not become inconvenient with whichever of continuous method , batch system . In order to do in industrially , continuous method is more desirable.

【0055】

When water treatment it does chip of polyester with batch system , you can list treatment tank of silo type .

Namely chip of polyester is accepted to silo with batch system and water treatment is done.

When water treatment it does chip of polyester with continuous method , it accepts chip of continuous or intermittently polyester to treatment tank of column type from upper part , water treatment is possible.

【0056】

With when water treatment method is continuous method and with when it is a batch system , when the particle diameter which exists in water which is introduced from outside the system the number of particle of 1 - 25 μ m content of X, sodium content of N, magnesium content C of M, calcium , content of silicon is designated as S, Description below (5) - satisfying at least one , preferably everything of (9), it is desirable to do water treatment .

1	\leq	X	\leq	50000	(個/10m		(5)
1	\leq	X	\leq	50000	/ 10 m		(5)
0. 001	\leq	N	\leq	1. 0	(ppm)		(6)
0. 001	\leq	N	\leq	1. 0	(ppm)		(6)
0. 001	\leq	M	\leq	0. 5	(ppm)		(7)
0. 001	\leq	M	\leq	0. 5	(ppm)		(7)
0. 001 *	\leq	C	\leq	0. 5	(ppm)		(8)
0. 001	\leq	C	\leq	0. 5	(ppm)		(8)

0. 01	≤	S	≤	2. 0	(ppm)		(9)
0. 01	<=	S	<=	2. 0	(ppm)		(9)

【0057】

水処理槽に導入する水中の粒子個数、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、珪素の含有量のいずれかを上記範囲に設定することにより、スケールと呼ばれる酸化物や水酸化物等の金属含有物質が処理水中に浮遊、沈殿、さらには処理槽壁や配管壁に付着したりし、これがポリエステルチップに付着、浸透して、成形時での結晶化が促進され、透明性の悪いボトルになることを防ぐことができる。

【0058】

以下に水処理に用いる、粒径 1~25 μm の粒子を 1~50000 個/10ml 含む水を得る方法を例示する。

水中の粒子数を 50000 個/10ml 以下にする方法としては、工業用水等の自然水を処理槽に供給するまでの工程の少なくとも 1ヶ所以上に粒子を除去する装置を設置する。

好ましくは自然界の水の採取口から、前記した処理槽、処理槽から排水した水を再度処理槽に戻す配管、ファイン除去装置等、水処理に必要な付帯設備を含めた処理装置に至るまでの間に粒子を除去する装置を設置し、処理装置に供給する水中の、粒径 1~25 μm の粒子の含有量を 1~50000 個/10ml にすることが好ましい。

粒子を除去する装置としてはフィルタ-濾過装置、膜濾過装置、沈殿槽、遠心分離器、泡沫同伴処理機等が挙げられる。

例えばフィルタ-濾過装置であれば、方式としてベルトフィルタ-方式、バグフィルタ-方式、カートリッジフィルタ-方式、スクリーンフィルタ-方式、遠心濾過方式等の濾過装置が挙げられる。

中でも連続的に行うにはベルトフィルタ-方式、遠心濾過方式、バグフィルタ-方式、スクリーンフィルタ-方式の濾過装置が適している。

またベルトフィルタ-方式の濾過装置であれば濾材としては、紙、金属、布等が挙げられる。

また粒子の除去と処理水の流れを効率良く行うため、フィルタ-の目のサイズは 5~100 μm 、好ましくは 10~70 μm 、さらに好ましくは 15~40 μm

【0057】

oxide and hydroxide or other metal-containing substance which are called scale by setting the any of content of underwater particle number , sodium , magnesium , calcium , silicon which is introduced into water treatment tank to above-mentioned range, in treated water floating and precipitating, furthermore deposit in treatment tank wall and pipe wall, this in polyester chip deposits and permeates, crystallization when forming is promoted, It becomes bottle where transparency is bad it prevents , it is impossible .

【0058】

It uses for water treatment below, particle of particle diameter 1~25; μm 1 - 50000/ 10 ml method which obtains water which is included is illustrated.

Until industrial water or other natural water is supplied to treatment tank as method which designates underwater number of particles as 50000 / 10 ml or less , device which removes particle at least 1 places or more of step is installed.

From recovery mouth of water of preferably natural world , before from the treatment tank , treatment tank which was inscribed, until treatment apparatus which such as pipe , fine removal apparatus which for second time resets water which wastewater is done to treatment tank includes attached facility which is necessary for water treatment the device which removes particle between is installed, particle content of the underwater, particle diameter 1~25; μm which is supplied to treatment apparatus is designated as 1 - 50000 / 10 ml , it is desirable .

You can list filtration device , membrane filtration device , precipitation tank , centrifuge , foam associated processor etc as device which removes particle .

If it is a for example filtration device , you can list belt filter system , bag filter system , cartridge filter system , screen filter system , centrifugal filtration system or other filtration apparatus as system .

Even among them to do in continuous , filtration apparatus of belt filter system , centrifugal filtration system , bag filter system , screen filter system is suitable.

In addition if it is a filtration apparatus of belt filter system , you can list paper , metal , fabric etc as filter material .

In addition in order to flow removal of particle and treated water efficiently, size of eye of filter 5 - 100; μm , preferably 10~70; μm , furthermore preferably 15~40; μm

がよい。

【0059】

また系外からの水中のナトリウムやマグネシウム、カルシウム、珪素を前記の範囲に低減させるために、処理槽に工業用水が送られるまでの工程で少なくとも 1ヶ所以上にナトリウムやマグネシウム、カルシウム、珪素を除去する装置を設置する。

また、粒子状になった二酸化珪素やアルミノ珪酸塩等の粘土鉱物を除去するためにはフィルタを設置する。

ナトリウムやマグネシウム、カルシウム、珪素を除去する装置としては、イオン交換装置、限外濾過装置などが挙げられる。

【0060】

またポリエステルチップと水蒸気または水蒸気含有ガスとを接触させて処理する場合は、50~150 deg C、好ましくは 50~110 deg C の温度の水蒸気または水蒸気含有ガスあるいは水蒸気含有空気を好ましくは粒状ポリエチレンテレフタレート 1kg 当り、水蒸気として 0.5g 以上の量で供給させるか、または存在させて粒状ポリエチレンテレフタレートと水蒸気とを接触させる。

【0061】

この、ポリエステルのチップと水蒸気との接触は、通常 10 分間~2 日間、好ましくは 20 分間~10 時間行われる。

【0062】

以下に粒状ポリエチレンテレフタレートと水蒸気または水蒸気含有ガスとの接触処理を工業的に行なう方法を例示するが、これに限定されるものではない。

また処理方法は連続方式、バッチ方式のいずれであっても差し支えない。

【0063】

ポリエステルのチップをバッチ方式で水蒸気と接触処理をする場合は、サイロタイプの処理装置が挙げられる。

すなわちポリエステルのチップをサイロへ受け入れ、バッチ方式で、水蒸気または水蒸気含有ガスを供給し接触処理を行なう。

【0064】

ポリエステルのチップを連続的に水蒸気と接触処理する場合は塔型の処理装置に連続で粒状ポリエチレンテレフタレートを上部より受け入れ、

is good.

【0059】

In addition until underwater sodium from outside the system and in order to decrease magnesium , calcium , silicon in aforementioned range, industrial water is sent to treatment tank , device which with step at least removes the sodium and magnesium , calcium , silicon 1 places or more is installed.

In addition, in order to remove silicon dioxide and aluminosilicate or other clay mineral which have become particle , filter is installed.

You can list ion-exchanger tower , ultrafiltration device etc as device which removes sodium and magnesium , calcium , silicon.

【0060】

In addition when chip and water vapor or steam-containing gas of polyester contacting, it treats, it supplies at quantity of 0.5 g or more with water vapor or steam-containing gas or water vapor content air of temperature of 50 - 150 deg C, preferably 50~110 deg C as preferably particulate polyethylene terephthalate per kg , water vapor , or exists and particulate polyethylene terephthalate and water vapor contacts.

【0061】

Contact with chip and water vapor of this, polyester is done usually 10 min ~2day , preferably 20 min ~10 hours .

【0062】

particulate polyethylene terephthalate and method which does contact process of water vapor or steam-containing gas in industrially is illustrated below, but it is not something which is limited in this.

In addition processing method does not become inconvenient with whichever of continuous method , batch system .

【0063】

When water vapor and contact process are done with batch system , treatment apparatus of the silo type can list chip of polyester .

Namely chip of polyester is accepted to silo , with the batch system , water vapor or steam-containing gas is supplied and contact process is done.

【0064】

When water vapor and contact process it does chip of polyester in the continuous , with continuation it accepts particulate polyethylene terephthalate to treatment apparatus

並流あるいは向流で水蒸気を連続供給し水蒸気と接触処理させることができる。

【0065】

上記の如く、水又は水蒸気で処理した場合は粒状ポリエチレンテレフタレート、例えば振動篩機、シモンカッターなどの水切り装置で水切りし、必要に応じて次の乾燥工程へ移送する。

【0066】

水又は水蒸気と接触処理したポリエステルチップの乾燥は通常用いられるポリエステルの乾燥処理を用いることができる。

連続的に乾燥する方法としては、上部よりポリエステルのチップを供給し、下部より乾燥ガスを通気するホッパー型の通気乾燥機が通常使用される。

【0067】

バッチ方式で乾燥する乾燥機としては大気圧下で乾燥ガスを通気しながら乾燥してもよい。

乾燥ガスとしては大気空気でも差し支えないが、ポリエステルの加水分解や熱酸分解による分子量低下を防止する点からは乾燥室素、除湿空気が好ましい。

【0068】

ここで、水処理工程(c)とは、水との接触処理を行う処理装置から乾燥後のチップ冷却までの工程を言い、サイロ等のチップ貯蔵装置を含んでもよい。

【0069】

つぎに、水処理工程(c)で処理されたポリエステルから得られる成形体の結晶化速度を早め、その変動を抑えるために、前記のようにして熔融重縮合により得られたポリエステル、または熔融重縮合およびこれに引き続く固相重合により得られたポリエステルは、水処理工程で処理後、チップ状態でポリオレフィン樹脂製部材、ポリアミド樹脂製部材、ポリアセタール樹脂製部材のうち少なくともいずれか 1 種の部材と接触処理される。

【0070】

ポリエステルをポリオレフィン樹脂製部材、ポリアミド樹脂製部材、ポリアセタール樹脂製部材のうち少なくともいずれか 1 種の部材に接触処理させる方法としては、前記ポリオレフィン樹脂

of the column type from upper part , continuous feed does water vapor with laminar flow and or countercurrent water vapor and contact process is possible.

【0065】

As though it is a description above, when it treated with water or water vapor , dewatering it does particulate polyethylene terephthalate , with for example vibrating sieve , Simon cutter or other water cutting apparatus , transports to according to need following drying process .

【0066】

Water or water vapor and as for drying chip of polyester which contact process is done drying of polyester which usually, is used can be used.

chip of polyester is supplied from upper part as method which is dried in continuous , gas permeation is done gas permeation dryer of hopper type which is usually used dry gas from bottom .

【0067】

While gas permeation doing dry gas under atmospheric pressure , as dryer which is dried with batch system it is possible to dry.

It does not become inconvenient even with atmospheric air as dry gas . dry nitrogen , dry air is desirable from point which prevents molecular weight decrease with hydrolysis and thermooxidative decomposition of polyester .

【0068】

Here, water treatment step (c) with, it is step to chip cooling after drying from treatment apparatus which does contact process of water, is possible to include silo or other chip storage device .

【0069】

In order next, hastens crystallization rate of molded article which is acquired from polyester which was treated with water treatment step (c) , to hold down the fluctuation, aforementioned way as for polyester which is acquired with polyester , or melt condensation polymerization and continues to this solid phase polymerization which are acquired with melt condensation polymerization , with water treatment step after treating, Among polyolefin resin member , polyamide resin member , polyacetal resin member at least member and contact process of any 1 kind it is done with chip form .

【0070】

Inside space where among aforementioned polyolefin resin member , polyamide resin member , polyacetal resin member member of the any 1 kind exists at least polyester as method which among polyolefin resin member , polyamide resin

製部材、ポリアミド樹脂製部材、ポリアセタール樹脂製部材のうち少なくともいずれか 1 種の部材が存在する空間内で、ポリエステルを前記部材に衝突接触させることが好ましく、具体的には、例えば、ポリエステルの溶融重合直後または固相重合直後、また、ポリエステルの製品としての輸送段階等での輸送用容器への充填時あるいは同容器からの排出時、また、ポリエステルの成形段階での成形機投入時、等における気力輸送用配管、重力輸送用配管、サイロ、マグネットキャッチャーのマグネット部等の一部を前記のポリオレフィン樹脂製部材、ポリアミド樹脂製部材、ポリアセタール樹脂製部材のうち少なくともいずれか 1 種の樹脂製とするか、前記樹脂製フィルム、シート、成形体などを貼り付けるか、または、前記熱可塑性樹脂をライニングするとか、或いは前記移送経路内に棒状、板状又は網状体等の前記熱可塑性樹脂製部材を設置する等して、ポリエステルの移送する方法が挙げられる。

ポリエステルの前記部材との接触時間は、通常、0.01 秒~数分程度の短時間であるが、ポリエステルに前記のポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂のうち少なくともいずれか 1 種の樹脂を微量配合させることができる。

[0071]

ここで、接触処理工程(d)とは、水処理工程(c)終了後から、ファイン等除去工程(e)の手前までを言い、サイロ等のチップ貯蔵装置を含んでもよい。

[0072]

本発明において用いられるポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、または α -オレフィン系樹脂が挙げられる。

またこれらの樹脂は結晶性でも非晶性でもかまわない。

[0073]

本発明において用いられるポリエチレン系樹脂としては、例えば、エチレンの単独重合体、エチレンと、プロピレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1 等の炭素数 2~20 程度の他の α -オレフィンや、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和カルボン酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等の不飽和カルボン酸の誘導体、スチレン等のスチレン系炭化水素、グリシジルアクリレート、グリシ

member, polyacetal resin member the contact process is done at least in member of any 1 kind, polyester it collides contacts aforementioned member to be desirable, concrete, immediately after melt condensation polymerization of for example polyester or immediately after solid phase polymerization, in addition, When being filled to vessel for transport with transport step as product of polyester etc or when discharging from same vessel, in addition, at time of molding machine throwing with molding step of the polyester, such as among aforementioned polyolefin resin member, polyamide resin member, polyacetal resin member it designates magnetic part or other portion of pipe, silo, magnet catcher for pipe, gravity transport of pneumatic transport in as resin of any 1 kind at least, or sticks aforementioned resin film, sheet, molded article etc?, Or, aforementioned thermoplastic resin lining is done when, or you can list method which installs rod, platelet or net or other aforementioned thermoplastic resin member inside aforementioned transport line such as doing, transports polyester.

contact time of aforementioned member of polyester, of usually, is the short time 0.01 second ~ several minutes extent, but among aforementioned polyolefin resin, polyamide resin, polyacetal resin resin of the any 1 kind trace amount can be combined at least in polyester.

[0071]

Here, contact process step (d) with, from after water treatment step (c) ending, it is to the viewer-proximal of removal process (e), such as fine is possible to include silo or other chip storage device.

[0072]

Regarding to this invention, polyethylene resin, polypropylene resin, or the α -olefin you can list the resin as polyolefin resin which is used.

In addition with crystalline or you are not concerned these resin with amorphous.

[0073]

Regarding to this invention, homopolymer, ethylene of for example ethylene and other; al of the propylene, butene -1, 3-methyl butene -1, pentene -1, 4-methylpentene -1, hexene -1, octene -1, decene -1 or other carbon number 2~20 extent you can list copolymer etc of derivative, styrene or other styrenic hydrocarbon, glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate or other unsaturated epoxy compound or other vinyl compound of -olefin and vinyl acetate, vinyl chloride, acrylic acid, methacrylic acid or other unsaturated carboxylic acid, acrylic acid ester, methacrylic acid ester or other

ジルメタアクリレート等の不飽和エポキシ化合物等のビニル化合物との共重合体等が挙げられる。

具体的には、例えば、超低・低・中・高密度ポリエチレン等(分岐状又は直鎖状)のエチレン単重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1 共重合体、エチレン-4-メチルペンテン-1 共重合体、エチレン-ヘキセン-1 共重合体、エチレン-オクテン-1 共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体等のエチレン系樹脂が挙げられる。

【0074】

また本発明において用いられるポリプロピレン系樹脂としては、例えば、プロピレンの単重合体、プロピレンと、エチレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1 等の炭素数 2~20 程度の他の α -オレフィンや、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン等のビニル化合物との共重合体、あるいはヘキサジエン、オクタジエン、デカジエン、ジシクロペンタジエン等のジエンとの共重合体等が挙げられる。

具体的には、例えば、プロピレン単重合体(アタクチック、アイソタクチック、シンジオタクチックポリプロピレン)、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-エチレン-ブテン-1 共重合体等のプロピレン系樹脂が挙げられる。

【0075】

また本発明において用いられる α -オレフィン系樹脂としては、4-メチルペンテン-1 等の炭素数 2~8 程度の α -オレフィンの単重合体、それらの α -オレフィンと、エチレン、プロピレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1 等の炭素数 2~20 程度の他の α -オレフィンとの共重合体等が挙げられる。

具体的には、例えば、ブテン-1 単重合体、ブテン-1-エチレン共重合体、ブテン-1-プロピレン共重合体等のポリブテン系樹脂や、4-メチルペンテン-1 単重合体、4-メチルペンテン-1 と C_2 - C_{18} の α -オレフィンとの共重合体等のポリメチルペンテン系樹脂、等が挙げられる。

【0076】

また、本発明において用いられるポリアミド樹脂としては、例えば、 β -チロラクタム、 δ -バレロラクタム、 ϵ -カプロラクタム、エナントラクタム、 ω -ラ

unsaturated carboxylic acid as polyethylene resin which is used.

Concretely, for example ultralow & low * you can list ethylene homopolymer, ethylene-propylene copolymer, ethylene-butene-1 copolymer, ethylene-4-methylpentene-1 copolymer, ethylene-hexene-1 copolymer, ethylene-octene-1 copolymer, ethylene-vinyl acetate copolymer, ethylene-acrylic acid copolymer, ethylene-methacrylic acid copolymer, ethylene-ethyl acrylate copolymer or other ethylene type resin of the (branched or straight chain) such as medium * high density polyethylene.

【0074】

In addition regarding to this invention, homopolymer, propylene of for example propylene and the other; al of ethylene, butene-1, 3-methyl butene-1, pentene-1, 4-methylpentene-1, hexene-1, octene-1, decene-1 or other carbon number 2~20 extent you can list of-olefin and vinyl acetate, vinyl chloride, acrylic acid, methacrylic acid, acrylic acid ester, methacrylic acid ester, styrene or other vinyl compound copolymer, or copolymer etc of hexadiene, octadiene, decadiene, dicyclopentadiene or other diene as polypropylene resin which is used.

Concretely, for example propylene homopolymer (atactic, isotactic, syndiotactic polypropylene), you can list propylene-ethylene copolymer, propylene-ethylene-butene-1 copolymer or other propylene type resin.

【0075】

In addition regarding to this invention, 4-methylpentene-1 or other carbon number 2~8 extent the; al-olefin those; al of homopolymer, -olefin and other; al of ethylene, propylene, butene-1, 3-methyl butene-1, pentene-1, hexene-1, octene-1, decene-1 or other carbon number 2~20 extent -olefin you can list the copolymer etc the; al which is used -olefin as resin.

Concretely, you can list for example butene-1 homopolymer, butene-1-ethylene copolymer, butene-1-propylene copolymer or other polybutene resin and 4-methylpentene-1 homopolymer, 4-methylpentene-1 and the; al of $C_{2\sim 18}$ -olefin copolymer or other poly methylpentene type resin, etc.

【0076】

In addition, regarding to this invention, for example butyrolactam, γ -valerolactam, ϵ -caprolactam, enantiomeric lactam, α -lauro lactam or other lactam polymer,

ウロラクタム等のラクタムの重合体、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等のアミノカルボン酸の重合体、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、2,2,4-又は 2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、1,3-又は 1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ビス(p-アミノシクロヘキシルメタン)等の脂環式ジアミン、m-又は p-キシリレンジアミン等の芳香族ジアミン等のジアミン単位と、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸等のジカルボン酸単位との重縮合体、及びこれらの共重合体等が挙げられ、具体的には、例えば、ナイロン 4、ナイロン 6、ナイロン 7、ナイロン 8、ナイロン 9、ナイロン 11、ナイロン 12、ナイロン 66、ナイロン 69、ナイロン 610、ナイロン 611、ナイロン 612、ナイロン 6T、ナイロン 6I、ナイロン MXD6、ナイロン 6/MXD6、ナイロン MXD6/MXDI、ナイロン 6/66、ナイロン 6/610、ナイロン 6/12、ナイロン 6/6T、ナイロン 6I/6T 等が挙げられる。

またこれらの樹脂は結晶性でも非晶性でもかまわない。

【0077】

また、本発明において用いられるポリアセタル樹脂としては、例えばポリアセタル単独重合体や共重合体が挙げられる。

ポリアセタル単独重合体としては、ASTM-D792 の測定法により測定した密度が $1.40\sim 1.42\text{g/cm}^3$ 、ASTMD-1238 の測定法により、190 deg C、荷重 2160g で測定したメルトフロー比(MFR)が $0.5\sim 50\text{g}/10$ 分の範囲のポリアセタルが好ましい。

【0078】

また、ポリアセタル共重合体としては、ASTM-D792 の測定法により測定した密度が $1.38\sim 1.43\text{g/cm}^3$ 、ASTMD-1238 の測定法により、190 deg C、荷重 2160g で測定したメルトフロー比(MFR)が $0.4\sim 50\text{g}/10$ 分の範囲のポリアセタル共重合体が好ましい。

これらの共重成分としては、エチレンオキサイドや環状エーテルが挙げられる。

【0079】

また、本発明において用いられる前記熱可塑性樹脂のポリエステルへの配合割合は、

hexamethylene diamine, nonamethylene diamine, decamethylene diamine, dodecamethylene diamine, undecamethylene diamine, 2,2,4- of polymer, 6-aminocaproic acid, 11- amino undecanoic acid, 12- amino dodecanoic acid or other amino carboxylic acid or 2, 4 and 4 -trimethyl hexamethylene diamine or other aliphatic diamine, 1,3- or 1,4- bis you can list condensation polymer, and these copolymer etc of (aminomethyl) cyclohexane, bis (p- amino cyclohexyl methane) or other alicyclic diamine, m- or p- xylylene diamine or other aromatic diamine or other diamine unit and glutaric acid, adipic acid, suberic acid, sebacic acid or other aliphatic dicarboxylic acid, cyclohexane dicarboxylic acid or other alicyclic dicarboxylic acid, terephthalic acid, isophthalic acid or other aromatic dicarboxylic acid or other dicarboxylic acid unit as polyamide resin which is used, concretely, can list the for example nylon 4, nylon 6, nylon 7, nylon 8, nylon 9, nylon 11, nylon 12, nylon 66, nylon 6 9, nylon 610, nylon 6 11, nylon 612, nylon 6T, nylon 6I, nylon MXD6, nylon 6 /MXD6, nylon MXD6/MXDI, nylon 6 /66, nylon 6 /610, nylon 6 /12, nylon 6 /6T, nylon 6I /6T etc.

In addition with crystalline or you are not concerned these resin with amorphous.

【0077】

In addition, regarding to this invention, you can list for example polyacetal homopolymer or copolymer as the polyacetal resin which is used.

As polyacetal homopolymer, density which was measured due to measurement method of the ASTM -D792 melt flow ratio (MFR) which was measured with 190 deg C, load 2160g due to the measurement method of $1.40 - 1.42\text{g/cm}^3$, ASTM D-1238, polyacetal of range of $0.5 - 50\text{g}/10\text{min}$ is desirable.

【0078】

In addition, as polyacetal copolymer, density which was measured due to the measurement method of ASTM -D792 melt flow ratio (MFR) which was measured with 190 deg C, load 2160g due to measurement method of $1.38 - 1.43\text{g/cm}^3$, ASTM D-1238, polyacetal copolymer of range of $0.4 - 50\text{g}/10\text{min}$ is desirable.

As these copolymer component, you can list ethylene oxide and cyclic ether.

【0079】

In addition, regarding to this invention, proportion to polyester of theaforementioned thermoplastic resin which is

0.1ppb~50000ppm、好ましくは0.3ppb~10000ppm、より好ましくは0.5ppb~100ppm、さらに好ましくは1.0ppb~1ppm、特に好ましくは1.0ppb~45ppbである。

配合量が0.1ppb未満の場合は、結晶化速度が非常におそくなり、中空成形体の口栓部の結晶化が不十分となるため、サイクルタイムを短くすると口栓部の収縮量が規定値範囲内におさまらないためキャッピング不良となったり、また、耐熱性中空成形体を成形する延伸熱固定金型の汚れが激しく、透明な中空成形体を得ようとする頻りに金型掃除をしなければならない。

また50000ppmを超える場合は、結晶化速度が早くなり、中空成形体の口栓部の結晶化が過大となり、このため口栓部の収縮収縮量が規定値範囲内におさまらないためキャッピング不良となり内容物の漏れが生じたり、また中空成形体用予備成形体が白化し、このため正常な延伸が不可能となる。

また、シート状物の場合、50000ppmを越えると透明性が非常に悪くなり、また延伸性もわるくなって正常な延伸が不可能で、厚み斑の大きな、透明性の悪い延伸フィルムしか得られない。

【0080】

また、本発明のポリエステル製の製造方法では、ポリエステルをポリオレフィン樹脂製部材、ポリアミド樹脂製部材、ポリアセタール樹脂製部材のうち少なくともいずれか一種の部材の表面積(cm^2)と、単位時間当たりの前記ポリエステルの処理量(トン/時)との比Aが、下記の式(1)を満足するようにして接触処理することが望ましい。

A	=	〔前記部材の表面積(cm^2)〕／〔単位時間当たりのポリエステルの処理量(トン/時)〕									
A	=	{surface area of aforementioned member (cm^2)} / {treated amount of polyester of per unit time (ton/hr)}									
	=	10 ~ 5000							(1)	
	=	10 - 5000							—	1)	

【0081】

前記部材の表面積(cm^2)と単位時間当たりの前記ポリエステルの処理量(トン/時)の比Aは、好ましくは12~4000、さらに好ましくは15~3000である。

used 0.1 ppb ~ 50000ppm, preferably 0.3ppb ~ 10000ppm, more preferably 0.5ppb ~ 100ppm, furthermore is preferably 1.0ppb ~ 1ppm, particularly preferably 1.0ppb ~ 45ppb.

When compounded amount is under 0.1 ppb, crystallization rate becomes very slow, because crystallization of mouth part of hollow molded article becomes insufficient, when cycle time is made short, because shrinkage of mouth part is not settled inside specification value range, becomes capping deficiency, in addition, heat resistance hollow molded article the soiling of drawing heat-set mold which forms is extreme, When it tries to obtain transparent hollow molded article it must clean mold in frequent.

In addition when it exceeds 50000 ppm, crystallization rate becomes quick, the crystallization of mouth part of hollow molded article becomes excessive, because of this because contraction shrinkage of mouth part is not settled inside specification value range, becomes capping deficiency and a leak of contents occurs, in addition premolded article for hollow molded article does whitening, because of this normal drawing becomes impossible.

In addition, in case of sheet, when it exceeds 50000 ppm, the transparency becomes very bad, in addition also stretching property becoming bad and normal drawing being impossible, uneven thickness is large, only drawn film where transparency is bad it can acquire.

【0080】

In addition, with manufacturing method of polyester of this invention, polyester among polyolefin resin member, polyamide resin member, polyacetal resin member at least surface area of member of any one kind (cm^2) with, the treated amount of aforementioned polyester of per unit time (ton/hr) with ratio A, contact process does to satisfy below-mentioned Formula (1), it is desirable.

【0081】

surface area of aforementioned member (cm^2) with ratio A of the treated amount (ton/hr) of aforementioned polyester of per unit time preferably 12~4000, furthermore is

る。

前記部材の表面積(cm^2)と単位時間当たりの前記ポリエステル処理量(トン/時)の比 A が 10 未満の場合は、ポリエステルへの前記熱可塑性樹脂の配合量が少なくなると同時に、前記部材からの細粒状体の含有量が増え、このため得られた成形体の結晶化速度が不十分、かつその変動が大きくなる。

そして中空成形体の口栓部の結晶化が不十分となり、このため口栓部の収縮量が規定値範囲内におさまらないためキャッピング不良現象が発生する。

また前記部材の表面積(cm^2)と単位時間当たりの前記ポリエステルの処理量(トン/時)の比 A が 5000 を超える場合は、ポリエステルへの前記熱可塑性樹脂の配合量が過大となり、かつ配合量の変動が非常に大きくなる。

このため得られた成形体の結晶化速度が早くなり、かつその変動が非常に大きくなる。

そして中空成形体の口栓部の結晶化が過大となり、このため口栓部の収縮量が規定値範囲内におさまらないため口栓部のキャッピング不良となり内容物の漏れが生じたり、また中空成形用予備成形体が白化し、このため正常な延伸が不可能となる。

[0082]

前記の熱可塑性樹脂からなる部材とポリエステルを接触処理させる場合、前記熱可塑性樹脂はポリエステルチップの表面に付着した状態で存在しているのが望ましいが、ポリエステルチップが前記部材へ衝突する際の衝撃力や接触する際の圧着力等の大きさによって、あるいは前記熱可塑性樹脂部材の耐衝撃性や耐剥離性等の性質によって、前記熱可塑性樹脂部材がポリエステルチップに付着しない状態で、すなわちポリエステルチップとは独立した状態で、前記の接触処理されたポリエステルチップと混合された状態になっているものもある。

このような混合状態のポリエステルから得られた成形体は、その結晶化速度が非常に早くなりすぎたり、またその速度の変動が非常に大きくなる。

中空成形体用予備成形体の場合には、これの

preferably 15~3000.

When surface area of aforementioned member (cm^2) with ratio A of treated amount (ton/hr) of aforementioned polyester of per unit time is under 10, when compounded amount of aforementioned thermoplastic resin to polyester decreases, simultaneously, content of fine granule body from aforementioned member increases, because of this crystallization rate of molded article which is acquired unsatisfactory, and fluctuation becomes large.

And crystallization of mouth part of hollow molded article becomes unsatisfactory, because of this because shrinkage of mouth part is not settled inside specification value range, capping defect occurs.

In addition when surface area of aforementioned member (cm^2) with theratio A of treated amount (ton/hr) of aforementioned polyester of per unit time exceeds 5000, compounded amount of aforementioned thermoplastic resin to polyester becomes excessive, at same time fluctuation of compounded amount becomes very large.

Because of this crystallization rate of molded article which is acquired becomes quick, at same time fluctuation becomes very large.

And crystallization of mouth part of hollow molded article becomes excessive, because of this because shrinkage of mouth part is not settled inside specification value range, becomes capping deficiency of mouth part and a leak of contents occurs, in addition premolded article for hollow molding does whitening, because of this the normal drawing becomes impossible.

[0082]

When contact process it does member and polyester which consist of the aforementioned thermoplastic resin, as for aforementioned thermoplastic resin it is desirable to exist with state which deposits in surface of polyester chip, but when polyester chip colliding to aforementioned member, when impact force and contacting, with pressure bonding force or other size, or with impact resistance and peel resistance or other property of the aforementioned thermoplastic resin part material, With state where aforementioned thermoplastic resin part material does not deposit in polyester chip, namely polyester chip with state which becomes independent, there are also some which become state which the polyester chip which aforementioned contact process is done is mixed.

As for molded article which is acquired from polyester of this kind of mixed state, crystallization rate becomes very too quick, in addition fluctuation of velocity becomes very large.

In case of premolded article for hollow molded article, this

白化や透明性の斑がひどく、正常な延伸が不可能で、厚み斑が大きい、透明性の悪い中空成形体しか得られない。

また通常は微細な細粒として存在するが、時には平均粒径が約 0.5~数 mm の大きさの粒状体や塊状体の形態でポリエステルチップと独立した状態で前記の接触処理されたポリエステル中に混在する場合もある。

このような場合には、前記熱可塑性樹脂は得られた成形体中で異物となり、その結果、得られた成形体には、厚み斑、空孔、白化等の欠点が非常に多くなる。

したがって、ポリエステルチップと独立して存在している前記熱可塑性樹脂の細粒状体、粒状体や塊状体を成形前に除去しておくことが望ましい。

【0083】

また後記するように、ポリエステルは、製造方法にもよるが、ポリエステルチップと同一組成のファインやフィルム状物を約 100ppm~約数重量%含有しており、しかもこのようなファイン等はポリエステルチップに均一な混合状態で存在しているのではなくて偏在しており、それらの性状によっては、得られた成形体の結晶化速度や透明性に悪影響を与えるなど問題となる場合がある。

【0084】

したがって、本発明のポリエステルの製造方法は、主としてテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体と、主としてエチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体とをエステル化またはエステル交換する低重合体製造工程(a)、前記低重合体製造工程で得られた低重合体を溶融重縮合する溶融重縮合工程(b)、前記溶融重縮合工程で得られたポリエステルの水と接触処理させる水処理工程(c)、前記水処理工程で得られたポリエステルのポリオレフィン樹脂製部材、ポリアミド樹脂製部材、ポリアセタール樹脂製部材のうち少なくともいずれか一種の部材と接触処理する接触処理工程(d)、前記接触処理工程で得られたポリエステルからファインおよび/またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程(e)とを含むことを特徴とするポリエステルの製造方法であり、前記熱可塑性樹脂からなる部材と接触処理されたポリエステルの前記ファイン等除去工程(d)で処理することによって上記

whitening and mottling of the transparency are terrible, normal drawing being impossible, uneven thickness is large, only hollow molded article where transparency is bad it can acquire.

In addition usually it exists as microscopic fine grain, but when time with the state where average particle diameter approximately becomes independent with polyester chip with grain of size of 0.5 - several mm and form of the massive body in polyester which aforementioned contact process is done it exists together it is.

In this kind of case, aforementioned thermoplastic resin becomes foreign matter in molded article which is acquired, as a result, uneven thickness, void, whitening or other deficiency becomes very many in molded article which is acquired.

Therefore, becoming independent with polyester chip, fine granule body of the aforementioned thermoplastic resin which exists, it removes grain and the massive body before forming, it is desirable.

【0083】

In addition in order postscript to do, polyester depends on also the manufacturing method, but approximately 100 ppm ~ divisor weight % we to contain the fine and film of polyester chip and same composition, furthermore as for this kind of fine etc not being in polyester chip to exist with uniformly mixed state and maldistribution we have done, with those properties, To crystallization rate and transparency of molded article which it acquires adverse effect such as is given are times when it becomes problem.

【0084】

Therefore, as for manufacturing method of polyester of this invention, terephthalic acid or ester-forming derivative and, mainly mainly ethyleneglycol or low molecular weight polymer production step which ester-forming derivative esterification or transesterification is done (a), melt condensation polymerization step which low molecular weight polymer which is acquired with aforementioned low molecular weight polymer production step melt condensation polymerization is done (b), polyester which is acquired with aforementioned melt condensation polymerization step water and contact process the water treatment step which is done (c), With manufacturing method of polyester which polyester which is acquired with the aforementioned water treatment step among polyolefin resin member, polyamide resin member, polyacetal resin member at least member and contact process step which contact process of any one kind is done (d), includes removal process (e) such as fine which removes fine and/or film from polyester which is acquired with aforementioned contact process step and makes

の問題点を解決するものである。

【0085】

また本発明のポリエステル製造方法は、主としてテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体と、主としてエチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体とをエステル化またはエステル交換する低重合体製造工程(a)、前記低重合体製造工程で得られた低重合体を溶融重合する溶融重合工程(b)、前記溶融重合工程で得られたポリエステルを固相重合する固相重合工程(f)、前記固相重合工程で得られたポリエステルを水と接触処理させる水処理工程(c)、前記水処理工程で得られたポリエステルをポリオレフィン樹脂製部材、ポリアミド樹脂製部材、ポリアセタール樹脂製部材のうち少なくともいずれか一種の部材と接触処理する接触処理工程(d)、前記接触処理工程で得られたポリエステルからファインおよび/またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程(e)とを含むことを特徴とするポリエステルの製造方法であり、前記熱可塑性樹脂からなる部材と接触処理されたポリエステルを前記ファイン等除去工程(d)で処理することによって上記の問題点を解決するものである。

【0086】

前記接触処理工程(d)で処理されたポリエステルから前記熱可塑性樹脂の細粒状体、粒状体や塊状体を分離除去する方法としては下記のような方法が挙げられる。

すなわち、水処理工程(c)で処理された溶融重合ポリエステルまたは固相重合ポリエステルの前記熱可塑性樹脂からなる部材と接触処理させたあと、振動篩による分級工程、あるいは振動篩工程及び空気流による気流分級工程等で処理する方法等によって処理することによって、これらの細粒状、粒状及び塊状の熱可塑性樹脂を除去する。

このような前記熱可塑性樹脂の細粒状体、粒状体や塊状体を分離除去する方法は、前記の接触処理後のポリエステルのファインやフィルム状物を除去する方法、あるいは後記の接触処

feature, Such as member and polyester which contact process is done aforementioned fine which consists of aforementioned thermoplastic resin with removal process it issomething which solves above-mentioned problem it treats (d) with.

【0085】

In addition as for manufacturing method of polyester of this invention , terephthalic acid or ester-forming derivative and, mainly mainly ethyleneglycol or low molecular weight polymer production step which ester-forming derivative esterification or transesterification is done (a), melt condensation polymerization step which low molecular weight polymer which is acquired with aforementioned low molecular weight polymer production step melt condensation polymerization is done (b), solid phase polymerization step which the polyester which is acquired with aforementioned melt condensation polymerization step solid phase condensation polymerization is done (f), With manufacturing method of polyester which polyester which is acquired with the aforementioned solid phase polymerization step water and water treatment step which contact process is done(c), polyester which is acquired with aforementioned water treatment step among polyolefin resin member , polyamide resin member , polyacetal resin member at least member and contact process step which contact process of any one kind is done (d), includes removal process (e) such as fine which removes the fine and/or film from polyester which is acquired with aforementioned contact process step and makes feature, Such as member and polyester which contact process is done aforementioned fine which consists of aforementioned thermoplastic resin with removal process it issomething which solves above-mentioned problem it treats (d) with.

【0086】

As description below you can list method fine granule body of the aforementioned thermoplastic resin , separation and removal is done grain and massive body as method which from polyester which was treated with the aforementioned contact process step (d).

melt condensation polymerization polyester or solid phase polymerization polyester which was treated with namely, water treatment step (c) member and contact process which consist of aforementioned thermoplastic resin after doing, these fine granule , particulate and massive thermoplastic resin are removed it treats with method etc which with shaking sieve is treated with classification step. or shaking sieve step and with air stream stream classification step etc with .

fine granule body of this kind of aforementioned thermoplastic resin , as for method which grain and massive body separation and removal is done, fine of polyester after aforementioned contact process and method of removing

理前のポリエステルファイナやフィルム状物を除去する方法としても有効であり、ファイナ等除去工程(e)として利用可能である。

【0087】

前記の低重合体製造工程(a)、溶融重合工程(b)、水処理工程(c)、接触処理工程(d)およびファイナ等除去工程(e)の全工程、あるいは低重合体製造工程(a)、溶融重合工程(b)、固相重合工程(f)、水処理工程(c)、接触処理工程(d)およびファイナ等除去工程(e)の全工程を連続的に運転してもよいし、また、例えば、低重合体製造工程(a)、溶融重合工程(b)、固相重合工程(f)および水処理工程(c)までを連続的に運転し、得られたポリエステルは貯蔵用サイロ等に一時的に貯め、ある期間経過したあと接触処理工程(d)とファイナ等除去工程(e)で処理するなどしてもよい。

【0088】

また、本発明の製造方法によって得られたポリエステルファイナ含有量、フィルム状物含有量、あるいはファイナ含有量とフィルム状物含有量の合計含有量のいずれかの含有量が、5000ppm 以下、好ましくは 3000ppm 以下、より好ましくは 1000ppm 以下、さらに好ましくは 500ppm 以下、最も好ましくは 100ppm 以下に低下させることによって上記の問題点をより一層解決することができる。

【0089】

ポリエステルのファイナ含有量、フィルム状物含有量、あるいはファイナ含有量とフィルム状物含有量の合計含有量のいずれかの含有量が 5000ppm を越える場合は、得られたポリエステルからの成形体の加熱時の結晶化速度が早くなるため中空成形容器の口栓部の結晶化が過大となり、このため口栓部の収縮量が規定値範囲内におさまらなくなり、口栓部のキャッピング不良となり内容物の漏れが生じるという問題が生じる。

また中空成形用予備成形体が白化し、このため正常な延伸が不可能となり、厚み斑が生じ、また結晶化速度が速いため得られた中空成形体の透明性が悪くなり、また透明性の変動も大となる。

特に中空成形体の容量が 1500cc 以上に大きい場合や高耐熱性中空成形体の場合には、その

film . Or being effective as fine of polyester before contact process of postscript and method which removes film , it is a useable removal process such as fine (e) as .

【0087】

Aforementioned low molecular weight polymer production step (a) , melt condensation polymerization step (b) , water treatment step (c) , contact process step (d) and all steps , of removal process (e) or low molecular weight polymer production step such as fine (a) , melt condensation polymerization step (b) , solid phase polymerization step (f) , water treatment step (c) , contact process step (d) and it is possible to drive all steps of removal process (e) such as fine to continuous and , in addition , the for example low molecular weight polymer production step (a) , melt condensation polymerization step (b) , solid phase polymerization step (f) and it drives to water treatment step (c) to continuous , polyester which it acquires accumulates to transient in silo etc for storage , a certain time passage after doing , contact process step (d) with treatment such as is possible to do with removal process (e) such as fine .

【0088】

In addition , content of any of total content of fine content , film content , or the fine content and film content of polyester which is acquired with manufacturing method of this invention , 5000 ppm or less , preferably 3000ppm or less , more preferably 1000ppm or less , furthermore further can solve the above-mentioned problem in preferably 500ppm or less , most preferably 100ppm or less it decreases with .

【0089】

When content of any of total content of fine content , film content , or fine content and film content of polyester exceeds 5000 ppm , because crystallization rate when heating molded article from polyester which is acquired becomes quick the crystallization of mouth part of hollow molding vessel becomes excessive , because of this the shrinkage of mouth part stops being settled inside specification value range , It becomes capping deficiency of mouth part and problem that occurs a leak of contents occurs .

In addition premolded article for hollow molding does whitening , because of this normal drawing becomes impossible , uneven thickness occurs , in addition because the crystallization rate is fast , transparency of hollow molded article which is acquired becomes bad , in addition also fluctuation of transparency becomes with large .

Especially , when volume of hollow molded article is large to 1500 cc or larger and when it is a high heat resistance hollow

傾向が顕著となり、商品価値がない中空成形体しか得られない。

したがって、この様な用途に用いる場合には、これらの含有量は特に 500ppm 以下に維持する事が重要になる。

また、このようにファイン等含有量を低下させることによって前記のポリエステルチップとは独立に存在する前記の樹脂の粒状体や塊状体を除去することもできる。

【0090】

本発明の製造方法によって得られたポリエステルのファインおよび/またはフィルム状物を 500ppm 以下に調節する方法としては下記のような方法が挙げられる。

すなわち、熔融重縮合ポリエステルの場合には、ポリエステルの熱可塑性樹脂からなる部材と接触処理する直前あるいは前記接触処理後において、振動篩工程による分級工程、あるいは振動篩工程及び空気流による気流分級工程等で処理する方法等がある。

また固相重縮合ポリエステルの場合には、固相重合工程(f)の直前及び前記の熱可塑性樹脂からなる部材と接触処理する工程の直前や直後に別々に設置した、振動篩工程による分級工程、あるいは振動篩工程及び空気流による気流分級工程等で処理する方法等が挙げられる。

また、ポリエステルの輸送方法、固相重合方法あるいは反応器等からのポリエステルチップの抜き出し方法として、下記するようにチップに出来るだけ衝撃がかからないような方法を採用してファイン等の発生を抑える方法や、この方法と前記のファイン等調節方法を組み合わせる方法も挙げられる。

【0091】

また通常、熔融重縮合されたポリエステルはチップ化されたあと、輸送配管中を貯蔵用サイロ等へ輸送されたり、また固相重合工程(f)、水処理工程(c)や前記熱可塑性樹脂からなる部材との接触処理工程(d)などの次の工程に輸送される。

また固相重合したポリエステルチップも同様に次工程や貯蔵用サイロ等へ輸送される。

molded article, tendency becomes remarkable, only hollow molded article which does not have commercial value can acquire.

Therefore, when it uses for this kind of application, as for these content it becomes important to maintain in especially 500 ppm or less.

In addition, this way decrease it points to content such as fine, the aforementioned polyester chip also grain of aforementioned resin which exists in independence and it is possible with to remove the massive body.

【0090】

As description below you can list method as method which adjusts fine and/or film of polyester which is acquired with manufacturing method of this invention in 5000 ppm or less.

In case of namely, melt condensation polymerization polyester, there is a method etc which with shaking sieve step is treated with classification step. or shaking sieve step and with air stream stream classification step etc polyester member and contact process which consist of thermoplastic resin immediately before doing or in after description above contact process.

In addition in case of solid phase polymerization polyester, you can list method etc which immediately before solid phase polymerization step (f) and member and contact process which consist of aforementioned thermoplastic resin it installed separately immediately before and immediately after step which is done with shaking sieve step treats with classification step. or shaking sieve step and with air stream the stream classification step etc.

In addition, in order description below to do as transport method, solid phase polymerization method of the polyester or extract method of polyester chip from reactor etc., adopting kind of method where impact depends on chip as little as possible, method of holding down fine or other occurrence. Also method is listed combining regulating method such as this method and aforementioned fine.

【0091】

In addition polyester which usually, melt condensation polymerization is done making into a chip after being done, in transport pipe is transported to silo etc for storage, in addition solid phase polymerization step (f), water treatment step (c) and is transported to contact process step (d) or other following step of member which consists of the aforementioned thermoplastic resin.

In addition also polyester chip which solid phase polymerization is done is transported to next step and silo etc for storage in same way.

このようなチップの輸送を、例えば空気を使用した強制的な低密度輸送方法で行うと、ポリエステルチップの表面には配管との衝突によって大きな衝撃力がかかり、この結果ファインやフィルム状物が多量に発生する。

このようにして生じたファインの一部やフィルム状物の大部分は、265 deg C を越える非常に高い融解ピーク温度を持つようになる。

また、回転式の固相重合装置を用いて固相重合したり、あるいは次工程への輸送方法としてポリエステルチップに衝撃力やせん断力がかかる送り装置を用いたりする場合にも、前記のような 265 deg C を越える融解ピーク温度のファインやフィルム状物が発生する。

これは、チップ表面に加わる衝撃力等の大きな力のためにチップが発熱すると同時にチップ表面においてポリエステルの配向結晶化が起こり、緻密な結晶構造が生じるためではないかと推定される。

[0092]

前記のファインの融点は、示差走査熱量計(DSC)を用いて下記の方法で測定するが、溶融重合ポリエステルチップの融点は通常 1 つであり、また固相重合ポリエステルの融点は、固相重合条件によって 1 つであったり、2 つであったりする。

一方、ファインの融点を表す融解ピーク温度は、1 つ、あるいはそれ以上の複数の融解ピークから構成され、本発明では、融解ピークが 1 つの場合には、そのピーク温度を、また融解ピークが複数の場合には、これらの複数の融解ピークの内、最も高温側の融解ピーク温度を、「ファインの融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度」と称して、実施例等においては「ファインの融点」とする。

[0093]

そして前記のような 265 deg C を越える融解ピーク温度を持つポリエステルのファインやフィルム状物は、これをポリエステルチップと共に固相重合処理したり、あるいは水処理したりすると、これらの融解ピーク温度は処理前よりさらに高くなる。

また、265 deg C 以下だが、正常な融解ピーク温度よりかなり高い融解ピーク温度を持つファインやフィルム状物も、前記のこれらの処理によ

for storage in same way.

When it transports this kind of chip , with forcible low density transport method which uses the for example air , large impact force depends on surface of chip of polyester in collision with pipe , result fine and film occur in large amount .

Portion of fine which it occurs this way and major portion of the film reach point where it has extremely high melting peak temperature which exceeds 265 deg C.

In addition, solid phase polymerization it does making use of solid phase polymerization device of rotary type ,when feed equipment where impact force and shear force depend on polyester chip or as transport method to next step is used, aforementioned way fine and film of melting peak temperature which exceeds 265 deg C occur.

As for this, when impact force or other which joins to chip surface chip the heat emission does because of great power simultaneously oriented crystallization of the polyester happens in chip surface , that is presumed whether is not, because dense crystal structure occurs.

[0092]

It measures melting point of aforementioned fine , with the below-mentioned method making use of differential scanning calorimeter (DSC) , but as for melting point of chip of melt condensation polymerization polyester usually with one , in addition as for melting point of solid phase polymerization polyester , with one , it is a two with solid phase polymerization condition ,*.

On one hand, melting peak temperature which displays melting point of fine one , or configuration is done from melting peak of plural above that, with the this invention , when melting peak is one , peak temperature , in addition when the melting peak is plurality , among melting peak of these plural , most "Most peak temperature of high temperature side of melting peak temperature of fine " with naming melting peak temperature of high temperature side , regarding Working Example etc "melting point of fine " with does.

[0093]

When and aforementioned way fine and film of polyester which has melting peak temperature which exceeds 265 deg C, with polyester chip solid phase polymerization do this, or water treatment do, these melting peak temperature furthermore become higher than before treating.

In addition, they are 265 deg C or less, but fine and film which have melting peak temperature which is considerably higher than normal melting peak temperature ,description

て、これらの融解ピーク温度は 265 deg C を越える融解ピーク温度を持つようになる。

これは、これらの処理によって、結晶構造がさらに緻密な結晶構造に変化するためであろうと推定される。

【0094】

このような正常な融点より高い、265 deg C を越える融点ピークを持つファインやフィルム状物を含むポリエステルを通常の成形条件で成形する場合は、溶融成形時に結晶が完全に溶融せず、結晶核として残る。

この結果、加熱時の結晶化速度が早くなるため中空成形容器の口栓部の結晶化が過大となり、このため口栓部の収縮量が規定値範囲内におさまらなくなり、口栓部のキャッピング不良となり内容物の漏れが生じるという問題が起こる。

また中空成形用予備成形体が白化し、このため正常な延伸が不可能となり、厚み斑が生じ、また結晶化速度が速いため得られた中空成形体の透明性が悪くなり、また透明性の変動も大となる。

【0095】

265 deg C を越える融解ピーク温度のファイン等を含むポリエステルから透明性や延伸性の良好な中空成形用予備成形体やシート状物を得ようとする場合には、300 deg C 以上の高温において溶融成形しなければならない。

ところが、このような 300 deg C 以上の高温では、ポリエステルの熱分解が激しくなり、アセトアルデヒドやホルムアルデヒド等の副生物が大量に発生し、その結果得られた成形体等の内容物の風味などに大きな影響を及ぼすことになるのである。

また、本発明の製造方法で得られたポリエステルが、前記のようなポリオレフィン樹脂やポリアミド樹脂を含む場合は、これらの樹脂は本発明に係るポリエステルより熱安定性に劣る場合が多いので、上記のごとく 300 deg C 以上の高温での成形においては熱分解を起して多量の副生物を発生させるため、得られた成形体等の内容物の風味などにより一層大きな影響を及ぼすことになる。

【0096】

above remain and others in treatment, these melting peak temperature reachpoint where it has melting peak temperature which exceeds 265 deg C.

This, is presumed that probably will be, in order in these treatments, crystal structure furthermore to change in dense crystal structure .

【0094】

When it forms with conventional molding condition , crystal does not melt polyester which includes fine and film which have melting point peak which is higher than this kind of normal melting point , exceeds 265 deg C completely at time of melt molding , remains as crystal nucleus .

As a result, because crystallization rate when heating becomes quick, crystallization of mouth part of hollow molding vessel becomes excessive , because of this shrinkage of mouth part stops being settled inside specification value range, capping deficiency of the mouth part becomes and problem that happens a leak of contents occurs.

In addition premolded article for hollow molding does whitening , because of this normal drawing becomes impossible , uneven thickness occurs, in addition because the crystallization rate is fast, transparency of hollow molded article which is acquired becomes bad, in addition also fluctuation of transparency becomes with large.

【0095】

When it tries to obtain premolded article and sheet for satisfactory hollow molding of transparency and stretching property from polyester which includes the fine etc of melting peak temperature which exceeds 265 deg C, melt molding you must do in high temperature of 300 deg C or greater .

However, with high temperature of these kind of 300 deg C or greater , thermal decomposition of the polyester becomes extreme, acetaldehyde and formaldehyde or other by-product occur in large scale , as a result means to exert influence which is large to flavor etc of molded article or other contents which is acquired.

In addition, when polyester which is acquired with manufacturing method of the this invention , aforementioned way polyolefin resin and polyamide resin are included, because as for these resin when it is inferior to thermal stability is many from polyester which relates to this invention , as though it is as description above, causing thermal decomposition at time of forming of the high temperature of 300 deg C or greater , in order to generate by-product of large amount , It means to exert more large influence with flavor etc of molded article or other contents which it acquires.

【0096】

ポリエステル製造方法にもよるが、前記のような 265 deg C を越える高い融点を持つファインやフィルム状物を含むファイン等を約 1~数百 ppm 含有する場合には、得られた成形体の透明性が非常に悪く、また結晶化速度が非常に変動したポリエステルしか得られず問題となる。

【0097】

したがって本発明の製造方法によって得られたポリエステル中に含まれるファインの融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度が、265 deg C 以下であることによって上記の問題点をさらにより一層解決するものである。

【0098】

前記のファインの融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度が、265 deg C 以下であるようにする方法の一つの例として、前記熱可塑性樹脂と接触処理した後に前記のようなファイン等除去工程(e)で処理する方法が挙げられる。

【0099】

また前記および下記の理由から前記熱可塑性樹脂からなる部材との接触処理前のポリエステルが含有するファインやフィルム状物の含有量やそれらの性状等についても注意を払うことが必要である。

例えば、熔融重合ポリエステルの場合、前記接触処理工程(d)へ供給される熔融重合ポリエステル中に含まれるファインの融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度が、265 deg C 以下であることによって目的を達成することができる。

また固相重合ポリエステルの場合は、固相重合工程(f)へ供給される熔融重合ポリエステルおよび固相重合後の前記接触処理工程(d)へ供給される固相重合ポリエステル中に含まれるファインの融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度が、265 deg C 以下であることによって目的を達成することができる。

【0100】

また、前記の水処理工程(c)を経たポリエステルチップは水との接触処理前のチップよりも脆くなっており、例えば、ポリエステルチップ表面に大きな衝撃力がかかるロータリーフィーダー等の回転式フィーダーや空気を利用した強制的な低密度輸送方式を利用して、熱可塑性樹脂製の部材に接

It depends on also manufacturing method of polyester, but when aforementioned way fine which has high melting point which exceeds 265 deg C and the fine etc which includes film approximately 1 - several hundred ppm it contains, transparency of molded article which is acquired was very bad, only polyester where in addition crystallization rate fluctuated very it is acquired and becomes problem.

【0097】

Therefore most peak temperature of high temperature side of melting peak temperature of fine which is included in polyester which is acquired with manufacturing method of the this invention, is 265 deg C or less it is something which from furthermore resolves above-mentioned problem more with.

【0098】

method which such as aforementioned thermoplastic resin with removal process (e) and the contact process after doing, aforementioned way fine is treated you can list most peak temperature of high temperature side of melting peak temperature of aforementioned fine, as example of one of method which it tries to be 265 deg C or less.

【0099】

In addition attention is paid description above and concerning the content of fine and film which polyester before contact process of member which consists of aforementioned thermoplastic resin from below-mentioned reason contains and those properties etc it is necessary.

In case of for example melt condensation polymerization polyester, most peak temperature of high temperature side of melting peak temperature of the fine which is included in melt condensation polymerization polyester which to aforementioned contact process step (d) is supplied, is 265 deg C or less, objective can be achieved with.

In addition in case of solid phase polymerization polyester, most peak temperature of high temperature side of the melting peak temperature of fine which is included in solid phase polymerization polyester which to the aforementioned contact process step (d) after melt condensation polymerization polyester and solid phase polymerization which to the solid phase polymerization step (f) are supplied, is 265 deg C or less, objective can be achieved with.

【0100】

In addition, when polyester chip which passes aforementioned water treatment step (c) has become brittle in comparison with chip before contact process of water, making use of forcible low density transport system which utilizes rotary feeder or other rotary type feeder and the air where impact force which is large to for example polyester chip surface

触処理させる接触処理工程(d)へ輸送配管中を輸送したりすると、ファインやフィルム状物が非常に大量に発生し、その含有量は、時にはポリエステルチップに対して約1000~10000ppm以上になる場合がある。

特に、接触処理時間が長くなったり、また処理温度が高くなる程、ファイン等の発生量が多くなる。

しかも、このようなファイン等はポリエステルチップに均一な状態で混合して存在しているのではなくて、偏在している。

したがって、このようなポリエステルを下記のように熱可塑性樹脂からなる部材と接触処理を行って得たポリエステルからの成形体の加熱時の結晶化速度は早くなるが、ファイン等の含有量が大きく変動したり、またポリエステル表面への前記熱可塑性樹脂の付着量が大きく変動するためか、成形体の結晶化速度の変動や透明性の変動が非常に大きくなり問題となる。

【0101】

したがって、水処理工程(c)で処理されたポリエステルは、ファインおよび/またはフィルム状物を分離除去するためにファイン等除去工程へ輸送され、前記熱可塑性樹脂からなる部材と接触処理する前に、これらを出来るだけ多量に除去することが重要である。

【0102】

このための対策として、前記熔融重縮合工程(b)と前記水処理工程(c)の中間工程および/または前記水処理工程(c)と前記接触処理工程(d)の中間工程に、ファインおよび/またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程(g)を追加することが望ましい。

【0103】

また前記熔融重縮合工程(b)と固相重合工程(f)の中間工程、固相重合工程(f)と前記水処理工程(c)の中間工程あるいは前記水処理工程(c)と前記接触処理工程(d)の中間工程の少なくとも一つの間工程に、ファインおよび/またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程(g)を追加することが望ましい。

【0104】

ファイン等除去工程(g)としては、前記と同様の

catches, transports in transport pipe to contact process step (d) which contact process is done in member of thermoplastic resin, fine and film occur very in large scale, content vis-a-vis polyester chip it becomes approximately 1000 - 10000 ppm or more are times when time.

Especially, contact process time becomes long, extent and fine or other generated amount where in addition treatment temperature becomes high become many.

Furthermore, mixing this kind of fine etc to polyester chip with the uniform state, not being to exist, maldistribution it has done.

Therefore, this kind of polyester as description below doing member and contact process which consist of thermoplastic resin, crystallization rate when heating molded article from polyester which it acquires becomes quick, but because fine or other content fluctuates largely, in addition deposited amount of aforementioned thermoplastic resin to polyester surface fluctuates largely?, Fluctuation of crystallization rate of molded article and fluctuation of transparency become very large and become problem.

【0101】

Therefore, member and contact process where polyester which was treated with water treatment step (c) is transported fine and/or film to removal process such as fine in order separation and removal to do, consists of aforementioned thermoplastic resin before doing, these are removed are important as much as possible in large amount.

【0102】

As countermeasure for this, aforementioned melt condensation polymerization step (b) with intermediate process and/or aforementioned water treatment step of aforementioned water treatment step (c) (c) with removal process (g) such as fine which removes fine and/or film is added to intermediate process of the aforementioned contact process step (d), is desirable.

【0103】

In addition aforementioned melt condensation polymerization step (b) with intermediate process, solid phase polymerization step of solid phase polymerization step (f) (f) with intermediate process or aforementioned water treatment step of aforementioned water treatment step (c) (c) with removal process (g) such as fine which removes fine and/or film is added to intermediate process of at least one of intermediate process of aforementioned contact process step (d), is desirable.

【0104】

removal process such as fine (g) as, method which is similar

方法を用いることができる。

本発明の製造方法では、前記水処理工程(c)、前記接触処理工程(d)あるいは前記固相重合工程(f)の工程のうち少なくとも一つの工程へ供給されるポリエステルファイン含有量、フィルム状物含有量、あるいはファイン含有量とフィルム状物含有量の合計含有量のいずれかの含有量を500ppm以下、好ましくは300ppm以下、より好ましくは100ppm以下、さらに好ましくは50ppm以下に低下させることによってさらにより一層上記の問題点を解決するものである。

【0105】

これらのポリエステルフライン含有量、フィルム状物含有量、あるいはファイン含有量とフィルム状物含有量の合計含有量のいずれかの含有量を500ppm以下に調節する方法としては、前記の方法を採用することができる。

【0106】

また本発明の製造方法は、前記水処理工程(c)、前記接触処理工程(d)あるいは前記固相重合工程(f)へ供給されるポリエステル中に含まれるファインおよび/またはフィルム状物の、融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度が、265 deg C以下であることによってさらにより一層上記の問題点を解決するものである。

【0107】

前記熱可塑性樹脂との接触処理前のポリエステルがこのような高温の融点を持つファイン等を含まないようにするための具体的な方法の例をつぎに説明する。

溶融重合ポリエステルの場合、溶融重合後ダイスより溶融ポリエステルの水中に押出して水中でカットする方式、あるいは大気中に押出した後、直ちに冷却水で冷却しながらカットする方式によってチップ化し、ついでチップ状に形成したポリエステルチップを水切り後、振動篩工程および空気流による気流分級工程、あるいは水洗処理工程によって所定のサイズ以外の形状のチップやファインやフィルム状物を除去し、プラグ輸送方式やバケット式コンベヤ輸送方式により貯蔵用タンクに送る。

前記タンクからのチップの抜出はスクリュ-式フィーダ-により、次工程へはプラグ輸送方式やバケット式コンベヤ輸送方式によって輸送し、前記接触処理工程(d)の直前や直後に空気流による気流分級工程、あるいは水洗処理工程を設け

to description above can be used.

With manufacturing method of this invention, aforementioned water treatment step (c), the aforementioned contact process step (d) or content of any of total content of the fine content, film content, or fine content and film content of polyester which to step of inside at least one of step of aforementioned solid phase polymerization step (f) is supplied 500 ppm or less, preferably 300ppm or less, more preferably 100ppm or less, furthermore from furthermore it is something which more solves above-mentioned problem in preferably 50ppm or less it decreases with.

【0105】

Aforementioned method can be adopted as method which adjusts the content of any of total content of fine content, film content, or fine content and the film content of these polyester in 500 ppm or less.

【0106】

In addition as for manufacturing method of this invention, aforementioned water treatment step (c), aforementioned contact process step (d) or, most peak temperature of high temperature side of the melting peak temperature of fine and/or film which is included in polyester which to the aforementioned solid phase polymerization step (f) is supplied, is 265 deg C or less, from furthermore it is something which more solves above-mentioned problem with.

【0107】

Example of exemplary method in order to try not to include fine etc where polyester before contact process of aforementioned thermoplastic resin has the melting point of this kind of high temperature is explained next.

Case of melt condensation polymerization polyester, molten polyester doing to push out to underwater from the die after melt condensation polymerization, while extrusion it is in system, or atmosphere which it cuts off at underwater after, at once with cooling water cooling polyester chip which making into a chip it did with system which it cuts off, formed next in chip after dewatering, With shaking sieve step and air stream it removes chip and fine and film of geometry other than predetermined size with stream classification step, or the water washing step it sends to tank for storage due to plug transport system and bucket type conveyer transport system.

To next step it transports extract of chip from the aforementioned tank with plug transport system and bucket type conveyer transport system with the screw type feeder, immediately before and immediately after aforementioned contact process step (d) provides stream classification step. or

てファイン除去処理を行う。

また、固相重合ポリエステルの場合には、前記のファインやフィルム状物の除去処理を行った溶融重縮合ポリエステルを再度、固相重合工程(f)直前で空気流による気流分級工程、あるいは水洗処理工程によってファインやフィルム状物の除去を行い、固相重合工程(f)へ投入する。

固相重合装置としては、チップ、特にその表面に衝撃やせん断がかからない装置を使用することも重要である。

溶融重縮合したプレポリマ-チップを固相重合工程へ輸送する際や固相重合後のポリエステルチップを篩分工程、前記接触処理工程(d)や貯槽等へ輸送する際には、これらの輸送の大部分はプラグ輸送方式やバケット式コンベヤ輸送方式を採用し、また結晶化装置や固相重合反応器からのチップの抽出はスクリュ-フィーダ-を使用するなどして、チップと工程の機器や輸送配管等との衝撃を出来るだけ抑えることができる装置を使用する。

[0108]

本発明の製造方法で得られる、主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートから構成されるポリエステルの極限粘度は、0.55~1.50 デシリットル/グラム、好ましくは 0.58~1.30 デシリットル/グラム、さらに好ましくは 0.60~0.90 デシリットル/グラムの範囲である。

極限粘度が 0.55 デシリットル/グラム未満では、得られた成形体等の機械的特性が悪い。

また、1.50 デシリットル/グラムを越える場合は、成型機等による溶融時に樹脂温度が高くなって熱分解が激しくなり、保香性に影響を及ぼす遊離の低分子量化合物が増加したり、成形体が黄色に着色する等の問題が起こる。

[0109]

また、本発明の製造方法で得られるポリエステルのアセトアルデヒド含有量は 10ppm 以下、好ましくは 8ppm 以下、更に好ましくは 5ppm 以下であることが望ましい。

アセトアルデヒド含有量が 10ppm 以上の場合、このポリエステルから成形された容器等の内容物の風味や臭い等が悪くなる。

[0110]

water washing step with air stream and does the fine removal treatment .

In addition, in case of solid phase polymerization polyester , aforementioned fine and the melt condensation polymerization polyester which did removal treatment of film for second time, immediately before solid phase polymerization step (f) with air stream it removes fine and film with stream classification step. , or water washing step throws to solid phase polymerization step (f) .

As solid phase polymerization device , also it is important to use device where impact and shear do not depend on chip , especially surface .

When transporting prepolymer chip which melt condensation polymerization is done to solid phase polymerization step and when polyester chip after solid phase polymerization transporting sieve classification step. aforementioned contact process step (d) and to storage tank etc, major portion of these transports adopts plug transport system and bucket type conveyor transport system , in addition as for extract of chip from crystallization device and solid phase polymerization reactor uses screw feeder such as doing, device which holds down of chip and impact of equipment and transport pipe etc of step as much as possible and is possible is used.

[0108]

It is acquired with manufacturing method of this invention , main repeat unit as for the intrinsic viscosity of polyester which configuration is done, 0.55 - 1.50 deciliter /gram , preferably 0.58~1.30deciliter /gram , furthermore is range of preferably 0.60~0.90deciliter /gram from ethylene terephthalate .

intrinsic viscosity under 0.55 deciliter /gram , molded article or other mechanical property which is acquired is bad.

In addition, when it exceeds 1.50 deciliter /gram , resin temperature becoming high when melting, with such as molding machine thermal decomposition becomes extreme, free low molecular weight compound which exerts influence on fragrance retention increases, or other problem which molded article colors to yellow happens.

[0109]

In addition, acetaldehyde content of polyester which is acquired with manufacturing method of this invention 10 ppm or less , preferably 8ppm or less , furthermore is preferably 5ppm or less , it is desirable.

When acetaldehyde content is 10 ppm or more , flavor and odor etc of vessel or other contents which formed from this polyester become bad.

[0110]

また、本発明の製造方法で得られるポリエステル中に共重合されたジエチレングリコール量は前記ポリエステルを構成するグリコール成分の 1.0~5.0 モル%、好ましくは 1.3~4.5 モル%、更に好ましくは 1.5~4.0 モル%である。

ジエチレングリコール量が 5.0 モル%を超える場合は、熱安定性が悪くなり、成型時に分子量低下が大きくなったり、またアセトアルデヒド含有量やホルムアルデヒド含有量の増加量が大きくなり好ましくない。

またジエチレングリコール含有量が 1.0 モル%未満の場合は、得られた成形体の透明性が悪くなる。

【0111】

また、本発明の製造方法で得られるポリエステルの環状 3 量体の含有量は 0.7 重量%以下、好ましくは 0.5 重量%以下、さらに好ましくは 0.40 重量%以下である。

本発明の製造方法で得られるポリエステルから耐熱性の中空成形体等を成形する場合は、加熱金型内で熱処理を行うが、環状 3 量体の含有量が 0.7 重量%を超える場合には、加熱金型表面へのオリゴマ-付着が急激に増加し、得られた中空成形体等の透明性が非常に悪化する。

【0112】

また、本発明の製造方法で得られるポリエステルは、これを 290 deg C の温度で 60 分間熔融したときの環状 3 量体増加量が 0.50 重量%以下、より好ましくは 0.30 重量%以下、さらに好ましくは 0.10 重量%以下のポリエステルである。

【0113】

また、固相重合した場合には、得られたポリエステルの密度は、 1.37g/cm^3 以上、好ましくは 1.38g/cm^3 以上、さらに好ましくは 1.39g/cm^3 以上である。

【0114】

本発明に係るポリエステルには、必要に応じて他の添加剤、例えば、公知の紫外線吸収剤、酸化防止剤、酸素吸収剤、酸素捕獲剤、外部より添加する滑剤や反応中に内部析出させた滑剤、離型剤、核剤、安定剤、帯電防止剤、染料、顔料などの各種の添加剤を配合してもよい。

In addition, diethylene total glycol amount which is copolymerized in polyester which is acquired with manufacturing method of this invention 1.0 - 5.0 mole % , preferably 1.3~4.5mole % , of glycol component which aforementioned polyester configuration is done furthermore is the preferably 1.5~4.0mole % .

When diethylene total glycol amount exceeds 5.0 mole % , thermal stability becomes bad, molecular weight decrease becomes large at time of molding , in addition increased weight of the acetaldehyde content and formaldehyde content becomes with large and is not desirable.

In addition when diethylene glycol content is under 1.0 mole % , transparency of molded article which is acquired becomes bad.

【0111】

In addition, content of cyclic trimer of polyester which is acquired with manufacturing method of this invention 0.7 weight % or less , preferably 0.5weight % or less , furthermore is preferably 0.40weight % or less .

From polyester which is acquired with manufacturing method of this invention hollow molded article etc of heat resistance when it forms, thermal processing is done inside heating mold ,but when content of cyclic trimer exceeds 0.7 weight % , oligomer deposit to heating mold surface increases suddenly, hollow molded article or other transparency which is acquired deteriorates very.

【0112】

In addition, as for polyester which is acquired with manufacturing method of the this invention , when this 60 min melting with temperature of 290 deg C , the cyclic trimer increased weight 0.50 weight % or less , more preferably 0.30weight % or less , furthermore is polyester of preferably 0.10weight % or less .

【0113】

In addition, when solid phase polymerization it does, density of polyester which is acquired, 1.37 g/cm^3 or more and above preferably 1.38g/cm^3 , furthermore is above preferably 1.39g/cm^3 .

【0114】

From according to need other additive , for example known ultraviolet absorber , antioxidant , oxygen scavenger , oxygen scavenger , outside interior it is possible to polyester which relates to this invention , to combine lubricant , mold release , nucleating agent , stabilizer , antistatic agent , dye , pigment or other various additive which were precipitated in lubricant and reaction which are added.

【0115】

上記の本発明の製造方法によって得られたポリエステルは、射出成形及び延伸ブロー成形されて延伸中空成形体に、また押出成形されてシート状物等に成形される。

【0116】

【実施例】

以下本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、本明細書中における主な特性値の測定法を以下に説明する。

【0117】

(1)ポリエステルの極限粘度(IV)

1,1,2,2-テトラクロロエタン/フェノール(2:3 重量比)混合溶媒中 30 deg C での溶液粘度から求めた。

【0118】

(2)ポリエステルのジエチレングリコール含有量(以下「DEG 含有量」という)

メタノールによって分解し、ガスクロマトグラフィにより DEG 量を定量し、全グリコール成分に対する割合(モル%)で表した。

【0119】

(3)ポリエステルの環状 3 量体の含有量(以下「CT 含有量」という)

試料をヘキサフルオロイソプロパノール/クロロフォルム混合液に溶解し、さらにクロロフォルムを加えて希釈する。

これにメタノールを加えてポリマーを沈殿させた後、濾過する。

濾液を蒸発乾固し、ジメチルフォルムアミドで定容とし、液体クロマトグラフ法よりエチレンテレフタレート単位から構成される環状 3 量体を定量した。

【0120】

(4)ポリエステルのアセトアルデヒド含有量(以下「AA 含有量」という)

試料/蒸留水=1 グラム/2cc を窒素置換したガラスアンプルに入れた上部を溶封し、160 deg C で 2 時間抽出処理を行い、冷却後抽出液中のアセトアルデヒドを高感度ガスクロマトグラフィで測

【0115】

polyester which is acquired with manufacturing method of above-mentioned this invention, injection molding and drawing blow molding being done, in drawing hollow molded article, in addition extrusion molding being done, forms in sheet etc.

【0116】

[Working Example(s)]

Below this invention is explained concretely with Working Example, but this invention is not something which is limited in these Working Example.

Furthermore, measurement method of main property value in this specification is explained below.

【0117】

intrinsic viscosity of (1) polyester (IV)

1, 1, 2 and 2 -tetrachloroethane /phenol it sought from solution viscosity with 30 deg C in (2: 3 weight ratio) mixed solvent.

【0118】

You call DEG content *)Below diethylene glycol content of (2) polyester

It disassembled with methanol, quantification it did DEG amount with the gas chromatography, it displayed with relative (mole %) for total glycol component.

【0119】

content of cyclic trimer of (3) polyester (Below "CT content" with you call)

It melts sample in hexafluoroisopropanol /chloroform mixed solution, it dilutes furthermore including the chloroform.

polymer after precipitating, is filtered in this including the methanol.

evaporating and drying to solid it did filtrate, made constant volume with dimethyl formamide, from liquid chromatography method quantification it did cyclic trimer which configuration is done from ethylene terephthalate unit.

【0120】

acetaldehyde content of (4) polyester (Below "AAcontent" with you call)

upper part which was inserted in glass ampoule which sample /distilled water =1 gram /2cc nitrogen substitution is done melt sealing was done, 2 hours extraction were done with 160 deg C, after cooling acetaldehyde in extracted liquid was measured

定し、濃度を ppm で表示した。

【0121】

(5)ポリエステルを溶融時の環状 3 量体増加量 (Δ CT 量)

乾燥したポリエステルチップ 3g をガラス製試験管に入れ、窒素雰囲気下で 290 deg C のオイルバスに 60 分浸漬させ溶融させる。

溶融時の環状 3 量体増加量は、次式により求める。

溶融時の環状 3 量体増加量(重量%)=溶融後の環状 3 量体含有量(重量%)-溶融前の環状 3 量体含有量(重量%)

【0122】

(6)ファインの含有量およびフィルム状物含有量の測定

樹脂約 0.5kg を、JIS-Z8801 による呼び寸法 5.6mm の金網をはった篩(A)と呼び寸法 1.7mm の金網をはった篩(直径 20cm)(B)を 2 段に組合せた篩の上に乗せ、テラオカ社製揺動型篩い振トウ機 SNF-7 で 1800rpm で 1 分間篩った。

この操作を繰り返し、樹脂を合計 20kg 篩った。

前記の篩(A)上に、厚みが約 0.5mm 以下のフィルム状物とは別に、2 個以上のチップがお互いに融着したものや正常な形状より大きなサイズに切断されたチップ状物が捕捉されている場合は、これらを除去した残りの、厚みが約 0.5mm 以下のフィルム状物および篩(B)の下にふるい落とされたファインは、別々にイオン交換水で洗浄し岩城硝子社製 G1 ガラスフィルターで濾過して集めた。

これらをガラスフィルタ-ごと乾燥器内で 100 deg C で 2 時間乾燥後、冷却して秤量した。

再度、イオン交換水で洗浄、乾燥の同一操作を繰り返し、恒量になったことを確認し、この重量からガラスフィルタ-の重量を引き、ファイン重量およびフィルム状物の重量を求めた。

ファイン含有量あるいはフィルム状物含有量は、ファイン重量またはフィルム状物重量/篩いにかけて全樹脂重量、である。

これらの値より合計含有量を求める。

【0123】

(7)ファインの融点(以下「ファイン融点」という)

with high sensitivity gas chromatography , concentration was indicated with ppm .

【0121】

cyclic trimer increased weight when melting (5) polyester (*CT amount)

You insert polyester chip 3g which it dries in glass test tube , under nitrogen atmosphere 60 min soak in oil bath of 290 deg C and melt.

It seeks cyclic trimer increased weight when melting, with next formula .

cyclic trimer increased weight when melting (weight %)
cyclic trimer content after = melting (weight %) - cyclic trimer content before melting(weight %)

【0122】

content of (6) fine and measurement of film content

It calls resin approximately 0.5 kg , with JIS -Z8801 and *is sieve (A) with to call metal screen of dimension 5.6mm * it is itplaces metal screen of dimension 1.7mm on sieve which combines sieve (diameter 20cm)(B) in 2 -stage with [teraoka] supplied shaking type sieve swing tow machine SNF-7 1 minute sieve *is with 1800 rpm .

It repeats this operation, resin total 20kg sieve * is.

When on aforementioned sieve (A), thickness separately from the film of approximately 0.5 mm or less , chip of 2 or more mutually chip ones which are cut off to size which is larger than thing and normal geometry which melt adhesion are done trapping it is done, remainderwhich removes these, thickness washed fine which in film of approximately 0.5 mm or less and under sieve (B) sieve was dropped, separately with deionized water and filtered with Iwaki Glass supplied G1glass filter and gathered.

These every glass filter inside dryer 2 hours drying later, cooling with100 deg C, measured weight it did.

For second time, you washed with deionized water , repeated sameoperation of drying, became constant mass you verified , pulled the weight of glass filter from this weight , sought weight of fine weight and film .

fine content or film content is total resin weight , which was applied on fine weight or film weight /sieve .

total content is sought from these values.

【0123】

melting point of (7) fine (Below "fine melting point " with

セイコ-電子工業(株)製の示差走査熱量計(DSC)、RDC-220を用いて測定。

(6)において、20kg のポリエステルから集めたフアインを 25 deg C で 3 日間減圧下に乾燥し、これから一回の測定に試料 4mg を使用して昇温速度 20 deg C/分で DSC 測定を行い、融解ピーク温度の最も高温側の融解ピーク温度を求める。

測定は最大 10 ケの試料について実施し、最も高温側の融解ピーク温度の平均値を求める。

融解ピークが 1 つの場合にはその温度を求める。

[0124]

(8)ポリエステルチップの平均密度、プリフォーム口栓部の密度および口栓部密度偏差

硝酸カルシウム/水混合溶液の密度勾配管で 30 deg C で測定した。

また、口栓部密度は、(11)の方法により結晶化させた試料 10 個の平均値として求め、また口栓部密度偏差は、この 10 個の値より求めた。

[0125]

(9)ヘイズ(霞度%)および成形板ヘイズ斑

下記(12)の成形体(肉厚 5mm)および(13)の中空成形体の胴部(肉厚約 0.45mm)より試料を切り取り、日本電色(株)製ヘイズメータ、model NDH2000 で測定。

また、10 回連続して成形した成形板(肉厚 5mm)のヘイズを測定し、成形板ヘイズ斑は下記により求めた。

成形板ヘイズ斑(%)=ヘイズの最大値(%) - ヘイズの最小値(%)

[0126]

(10)成形体の昇温時の結晶化温度(Tc1)

セイコ-電子工業株式会社製の示差熱分析計(DSC)、RDC-220 で測定。

下記(12)の成形板の 2mm 厚みのプレートの中央部からの試料 10mg を使用。

昇温速度 20 度 C/分で昇温し、その途中において観察される結晶化ピークの頂点温度を測定し、

you call)

It measures Seiko Instruments Inc. (DB 69-058-2077) make differential scanning calorimeter (DSC), making use of RDC-220.

In (6), fine which was gathered from polyester of 20 kg with 25 deg C 3 -day period vacuum is dried under, from now on sample 4mg is used for one-time measurement and DSC measurement is done with heating rate 20 deg C per minute , most the melting peak temperature of high temperature side of melting peak temperature is sought.

It executes measurement concerning sample of maximum 10 [ke], most seeks average of melting peak temperature of high temperature side .

When melting peak is one , temperature is sought.

[0124]

density and mouth part density deviation of average density , preform mouth part of (8) polyester chip

With density gradient tube of nitric acid calcium / water mixed solution it measured with 30 deg C.

In addition, it sought mouth part density , in addition sought mouth part density deviation , from these 10 values is done with method of (11) sample 10 which the crystallization as average .

[0125]

(9) haze (haze %) and molded sheet haze mottling

molded article of below-mentioned (12) (thickness 5mm) and shaft of hollow molded article of (13) (thickness approximately 0.45 mm) from it cuts off sample , Nippon Denshoku Kogyo K.K. (DB 69-244-3708) make measures with haze meter , model NDH2000.

In addition, 10 times continuing, it measured haze of molded sheet (thickness 5mm) which formed, it sought molded sheet haze mottling with description below.

molded sheet haze mottling (%) = haze maximum value (%) - haze minimum value (%)

[0126]

crystallization temperature at time of temperature rise of (10) molded article (Tc1)

Seiko Instruments Inc. (DB 69-058-2077) make differential thermal analyzer (DSC), it measures with RDC-220.

You use sample 10mg from central portion of plate of 2 mm thickness of molded sheet of below-mentioned (12).

temperature rise it does with heating rate 20-degree C per minute , it measures peak temperature of crystallization peak

昇温時結晶化温度(T_{cl})とする。

【0127】

(11)プリフォーム口栓部の加熱による密度上昇
プリフォーム口栓部を自家製の赤外線ヒータによって 60 秒間熱処理し、天面から試料を採取し密度を測定した。

【0128】

(12)段付成形板の成形

本特許記載にかかる段付成形板の成形においては、減圧乾燥機を用いて 160 deg C で 16 時間程度減圧乾燥したポリエステルチップを名機製作所製射出成形機 M-150C-DM 型射出成形機により図 1、図 2 に示すようにゲート部(G)を有する、2mm~11mm(A 部の厚み=2mm、B 部の厚み=3mm、C 部の厚み=4mm、D 部の厚み=5mm、E 部の厚み=10mm、F 部の厚み=11mm)の厚さの段付成形板を射出成形した。

ヤマト科学製真空乾燥器 DP61 型を用いて予め減圧乾燥したポリエステルチップを用い、成形中にチップの吸湿を防止するために、成形材料ホッパー内は乾燥不活性ガス(窒素ガス)パージを行った。

M-150C-DM 射出成形機による可塑化条件としては、フィードスクリュー回転数=70%、スクリュー回転数=120rpm、背圧 0.5MPa、シリンダー温度はホッパー直下から順に 45 deg C、250 deg C、以降ノズルを含め 290 deg C に設定した。

射出条件は射出速度及び保圧速度は 20%、また成形品重量が $146 \pm 0.2g$ になるように射出圧力及び保圧を調整し、その際保圧は射出圧力に対して 0.5MPa 低く調整した。

射出時間、保圧時間はそれぞれ上限を 10 秒、7 秒、冷却時間は 50 秒に設定し、成形品取出時間も含めた全体のサイクルタイムは概ね 75 秒程度である。

金型には常時、水温 10 deg C の冷却水を導入し温調するが、成形安定時の金型表面温度は 22 deg C 前後である。

成形品特性評価用のテストプレートは、成形材料導入し樹脂置換を行った後、成形開始から 11~18 ショット目の安定した成形品の中から任

which is observed in middle at time of temperature rise crystallization temperature (T_{cl}) with does.

【0127】

With heating (11) preform mouth part density rise

60 second thermal processing it did preform mouth part with infrared heater of homemade, sample recovered from top surface and measured density.

【0128】

Formation of (12) stepped molded sheet

At time of forming of stepped molded sheet which depends on this patent statement, making use of vacuum dryer as with 160 deg C in Figure 1, Figure 2 Meiki Co. Ltd. (DB 69-073-1195) make with injection molding machine M-150C-DM type injection molding machine polyester chip which 16 hours extent reduced pressure drying is doneshown, it possesses gate part (G), stepped molded sheet of thickness of 2 mm ~ 11 mm (thickness = 11 mm of thickness = 10 mm, F section of thickness = 5 mm, E section of thickness = 4 mm, D part of thickness = 3 mm, C part of thickness = 2 mm, B part of A part) injection molding was done.

While forming in order to prevent absorbed moisture of chip making use of polyester chip which reduced pressure drying is done beforehand making use of Yamato science make vacuum dryer DP61 type, inside molding material hopper dry inert gas (nitrogen gas) purge was done.

With M-150C-DM injection molding machine feed number of screw rotations = 70%, number of screw rotations = 120rpm, back pressure 0.5MPa, cylinder temperature from hopper directly below it included nozzle after 45 deg C, 250 deg C, to order as plastic conversion condition, set to 290 deg C.

As for injection condition as for injection speed and dwell velocity 20%, in addition in order molded article weight $146 \pm 0.2g$ to become 0.2 g, you adjusted injection pressure and dwell, at that occasion 0.5 MPa you adjusted dwell lowvis-a-vis injection pressure.

injection time, pressure dwell respective upper limit sets 10 second, 7second, cooling time to 50 second, cycle thyme of entirety which also molded article taking appearing time includes is 75 second extent in general.

It introduces cooling water of usual and water temperature 10 deg C into mold and the temperature adjustment does, but mold surface temperature at time of formation stability is approximately 22 deg C.

molding material it introduced test plate of molded article characteristic evaluation and, after substituting resin, from midst of molded article which 11 - 18 shot eyes stabilize from

意に選ぶものとした。

2mm 厚みのプレート(図 1 の A 部)は昇温時の結晶化温度(Tc1)測定、5mm 厚みのプレート(図 1 の D 部)はヘイズ(霞度%)測定、に使用する。

【0129】

(13)中空成形体の成形

ポリエステル試料を脱湿空気を用いた乾燥機で乾燥し、各機製作所製 M-150C(DM)射出成型機により樹脂温度 290 deg C でプリフォームを成形した。

このプリフォームの口栓部を自家製の口栓部結晶化装置で加熱結晶化させた。

次にこの予備成形体を COPOPLAST 社製の LB-01E 成形機で縦方法に約 2.5 倍、周方向に約 3.8 倍の倍率に二軸延伸ブローし、引き続き約 150 deg C に設定した金型内で約 7 秒間熱固定し、容量が 2000cc の容器(胴部肉厚 0.45mm)を成形した。

延伸温度は 100 deg C にコントロールした。

【0130】

(14)中空成形体からの内容物の漏れ評価

前記(13)で成形した中空成形体に 90 deg C の温湯を充填し、キャッピング機によりキャッピングをしたあと容器を倒し放置後、内容物の漏洩を調べた。

また、キャッピング後の口栓部の変形状態も調べた。

【0131】

(15)チップ化工程の冷却水および水処理工程の導入水中のナトリウム含有量、カルシウム含有量、マグネシウム含有量および珪素含有量

粒子除去およびイオン交換済みの冷却水および導入水を探取し、岩城硝子社製 1G1 ガラスフィルターで濾過後、濾液を原子吸光法または ICP-MS で測定。

【0132】

(16)水処理工程導入水中およびリサイクル水中の粒子数の測定

粒子除去およびイオン交換済みの導入水、または濾過装置(5)および吸着塔(8)で処理したリサイクル水を光遮断法による粒子測定器である株式会社セイシン企業製の PAC 150 を用いて測

molding start we choose in option .

As for plate (A part of Figure 1) of 2 mm thickness as for plate (D part of Figure 1) of crystallization temperature (Tc1)measurement and 5 mm thickness at time of temperature rise haze (haze %) measurement,you use.

[0129]

Formation of (13) hollow molded article

It dried polyester sample with dryer which uses dehumidified air , preform itformed with resin temperature 290 deg C with each machine factory make M-150C (DM) injection molding machine .

mouth part of this preform thermal crystallization was done with mouth part crystallization device of the homemade .

With LB-01Emolding machine of COPOPLAST supplied in vertical method in approximately 2.5 times , circumferential direction biaxial stretching blowing it did this premolded article next in draw ratio of approximately3.8 times , approximately 7 second heat-set it did inside mold whichcontinuously is set to approximately 150 deg C, volume formed the vessel (shaft thickness 0.45mm) of 2000 cc .

It controlled drawing temperature in 100 deg C.

[0130]

A leak evaluation of contents from (14) hollow molded article

warm water of 90 deg C it was filled in hollow molded article which formed with theaforementioned (13), after doing capping , with capping machine itpushed down vessel and after leaving, inspected leak of the contents .

In addition, you inspected also deformed state of mouth part after the capping .

[0131]

cooling water of (15) making into a chip step and introduction underwater sodium content , calcium content , magnesium content and silicon content of water treatment step

cooling water and introduction water of particle removal and ion exchange being completed it recovers, with Iwaki Glass supplied 1G1glass filter after filtering, measures filtrate with atomic absorption spectrometry or ICP -MS .

[0132]

(16) water treatment step introduction underwater and measurement of number of particles in recycled water

Introduction water, or filtration apparatus of particle removal and ion exchange being completed (5) and recycled water which was treated with adsorption column (8)was measured Seishin Enterprise Co. Ltd. which is a particle measuring

定し、粒子数を個/10ml で表示した。

【0133】

(実施例 1)

予め反応物を含有している第 1 エステル化反応器に、高純度テレフタル酸とエチルグリコールとのスラリーを連続的に供給し、攪拌下、約 250 deg C、0.5kg/cm²G で平均滞留時間 3 時間反応を行った。

この反応物を第 2 エステル化反応器に送付し、攪拌下、約 260 deg C、0.05kg/cm² で所定の反応度まで反応を行った。

また、結晶性二酸化ゲルマニウムを水に加熱溶解し、これにエチレングリコールを添加加熱処理した触媒溶液および磷酸のエチレングリコール溶液を別々にこの第 2 エステル化反応器に連続的に供給した。

このエステル化反応生成物を連続的に第 1 重縮合反応器に供給し、攪拌下、約 265 deg C、25torr で 1 時間、次いで第 2 重縮合反応器で攪拌下、約 265 deg C、3torr で 1 時間、さらに最終重縮合反応器で攪拌下、約 275 deg C、0.5~1torr で重縮合させて、極限粘度が 0.54 デシリットル/グラムの溶融重縮合 PET を得た。

この溶融重縮合 PET を冷却水(ナトリウム含有量が 0.02ppm、マグネシウム含有量が 0.02ppm、カルシウム含有量が 0.03ppm、珪素含有量が 0.09ppm)で冷却しながらチップ化後、貯蔵用タンクへ輸送し、次いで振動式篩分工程および気流分級工程によってファインおよびフィルム状物を除去することにより、これらの合計含有量を約 20ppm 以下とし、次いで連続式固相重合装置へ輸送した。

窒素雰囲気下、約 155 deg C で結晶化し、さらに窒素雰囲気下で約 200 deg C に予熱後、連続固相重合反応器に送り窒素雰囲気下で約 208 deg C で固相重合した。

【0134】

水処理には、処理槽上部の原料チップ供給口(1)、処理槽の処理水上限レベルに位置するオーバーフロー-排出口(2)、処理槽下部のポリエステルチップと処理水の混合物の排出口(3)、オーバーフロー-排出口から排出された処理水と、処理槽下

apparatus with light shielding method (DN 69-077-8345)
makemaking use of PAC 150, number of particles / was indicated with 10 ml .

[0133]

(Working Example 1)

Beforehand, in 1 st esterification reactor which contains reaction product , it supplied slurry of high purity terephthalic acid and ethyl glycol to continuous , under agitating, reacted average residence time 3 hours with approximately 250 deg C, 0.5kg/cm²G.

It sent this reaction product to 2 nd esterification reactor , under agitating, with approximately 260 deg C, 0.05kg/cm² reacted to predetermined degree of reaction .

In addition, crystalline germanium dioxide thermal decomposition was done in water, in this the ethyleneglycol solution of catalyst solution and phosphoric acid which ethyleneglycol addition heat treatment are done was supplied to continuous separately in these 2 nd esterification reactor .

It supplied this esterification reaction product to 1 st polycondensation reactor in continuous , under agitating, with approximately 265 deg C, 25torr 1 hour , with 2 nd polycondensation reactor under agitating, with approximately 265 deg C, 3torr 1 hour , furthermore with final polycondensation reactor under agitating, condensation polymerization did next with approximately 275 deg C, 0.5~1torr , intrinsic viscosity acquired melt condensation polymerization PET of 0.54 deciliter /gram .

While cooling this melt condensation polymerization PET with cooling water (sodium content 0.02 ppm , magnesium content 0.02 ppm , calcium content 0.03 ppm , silicon content 0.09 ppm) , after making into a chip , it transported to tank for storage, it designated these total content as approximately 20 ppm or less by next removing fine and film with shaker type sieve classification step and stream classification step , transported to continuous system solid phase polymerization device next.

Under nitrogen atmosphere , crystallization it did with approximately 155 deg C, furthermore under nitrogen atmosphere after preheating , sent to continual solid phase polymerization reactor in approximately 200 deg C and under nitrogen atmosphere solid phase polymerization did with approximately 208 deg C.

[0134]

In water treatment , starting material chip supply port of treatment tank upper part (1), overflow exit aperture which is position of treated water upper limit level of treatment tank (2), polyester chip of treatment tank bottom and exit aperture of blend of treated water (3), treated water which goes by way

部の排出口から排出されたポリエステルチップの水切り装置(4)を経由した処理水が、濾材が紙の連続式フィルタ-であるファイン濾過除去装置(5)および吸着塔(8)を経由して再び水処理槽へ送られる配管(6)、ISP 社製の GAF フィルタ-バッグ PE-1P2S(ポリエステルフェルト、濾過精度 $1\mu\text{m}$)である水中の粒子除去装置とイオン交換装置を経由した、系外からの新しいイオン交換水をこの配管(6)の途中の導入口(9)に導入して得た水の導入口(7)を備えた内容量 50m^3 の塔型の、図 3 に示す処理槽を使用した。

【0135】

処理水温度 95 deg C にコントロールされた処理槽の上部の供給口(1)から、振動式篩分工程および気流分級工程で処理した固相重合 PET(ファイン含有量 40ppm 、ファイン融点 248 deg C)を連続投入し、水処理時間 3 時間で水処理槽下部の排出口(3)から PET チップを処理水と共に連続的に抽出しながら水処理した。

【0136】

上記処理装置のイオン交換水導入口(9)の手前で採取した導入水中の粒径 $1\sim 25\mu\text{m}$ の粒子含有量は約 1700 個/ 10ml 、ナトリウム含有量が 0.02ppm 、マグネシウム含有量が 0.02ppm 、カルシウム含有量が 0.03ppm 、珪素含有量が 0.08ppm であり、また濾過装置(5)および吸着塔(8)で処理後のリサイクル水の粒径 $1\sim 40\mu\text{m}$ の粒子数は約 15000 個/ 10ml であった。

【0137】

水処理後、加熱した乾燥空気で連続的に乾燥し、引き続き振動式篩分工程および気流分級工程で処理してファイン及びフィルム状物を除去し、ファインの含有量を約 50ppm とした。

このファインの融点は、 248 deg C であった。

工程のあとに設置した輸送用容器充填工程に接続する SUS304 製の輸送配管の一部に、直鎖状低密度ポリエチレン($\text{MI}=\text{約 } 0.9\text{g}/10\text{分}$ 、密度 $=\text{約 } 0.923\text{g}/\text{cm}^3$)製の内径 70mm 、長さ 300mm の円筒パイプを接続した輸送配管内を、ファイン等除去処理した固相重合 PET(ファイン含有量は約 45ppm 、ファインの融点は 248 deg C)を約 3トン/時 で輸送し接触処理を行った。

of water cutting apparatus (4) of polyester chip which is discharged from exit aperture of treated water and the treatment tank bottom which are discharged from overflow exit aperture, pipe which again is sent to water treatment tank fine filtration removal apparatus where filter material is continuous system filter of paper (5) and via adsorption column (8) (6), it went by way of underwater particle removal apparatus and ion-exchanger tower which area GAF filter bag PE-1P2S (polyester felt, filter precision $1\mu\text{m}$) of ISP supplied, Introducing deionized water where is new from outside the system into inlet (9) in middle of this pipe (6), you used treatment tank which it shows, in the Figure 3 of column type of capacity 50m^3 which has inlet (7) of water which it acquires.

【0135】

From supply port (1) of upper part of treatment tank which is controlled to the treated water temperature 95 deg C , it continued threw solid phase polymerization PET (fine content 40ppm , fine melting point 248 deg C) which was treated with the shaker type sieve classification step and stream classification step, with water treatment time 3 hours with treated water in the continuous extract water treatment it did PET chip from exit aperture (3) of the water treatment tank lower part.

【0136】

As for particle content of introduction underwater particle diameter $1\sim 25\mu\text{m}$ which recovers with viewer-proximal of deionized water inlet (9) of above-mentioned treatment apparatus approximately $1700 / 10\text{ ml}$, sodium content 0.02 ppm , magnesium content 0.02 ppm , calcium content 0.03 ppm , silicon content being 0.08 ppm , in addition filtration apparatus (5) and number of particles of the particle diameter $1\sim 40\mu\text{m}$ of recycled water after treating approximately was $15000 / 10\text{ ml}$ with adsorption column (8).

【0137】

After water treatment, with dry air which is heated it dried in continuous, continuously treated with shaker type sieve classification step and and stream classification step removed the fine and film, designated content of fine as approximately 50 ppm .

melting point of this fine was 248 deg C .

In portion of transport pipe of SUS304 which is connected to vessel filling step for transport which is installed after step, linear low density polyethylene ($\text{MI}=\text{approximately } 0.9\text{ g}/10\text{ min}$, density = approximately $0.923\text{ g}/\text{cm}^3$) make inside transport pipe which connects cylindrical pipe pipe of inner diameter 70mm , length 300mm , solid phase polymerization PET (As for fine content as for melting point of approximately 45 ppm , fine 248 deg C) which such as fine

約 3 トン/時で輸送し接触処理を行った。

接触処理後、気流分級工程で処理し、ファイン及びフィルム状物を除去した。

【0138】

得られた PET の極限粘度は 0.74 デシリットル/グラム、DEG 含有量は 2.7 モル%、環状 3 量体の含有量は 0.30 重量%、環状 3 量体増加量は 0.04 重量%、平均密度は 1.4032g/cm³、AA 含有量は 3.0ppm、ファイン含有量は約 55ppm、ファインの融点は 248 deg C、ポリエチレン含有量は約 10ppb であった。

また PET 中の Ge 含有量は 49ppm、P 含有量は 30ppm であった。

【0139】

この PET について成形板及び二軸延伸成形ボトルによる評価を実施した。

結果を表 1 に示す。

成形板のヘイズは 5.3%、成形板ヘイズ斑は 0.1%、Tcl は 162 deg C、口栓部の密度は 1.378g/cm³、口栓部密度偏差は 0.001g/cm³と問題のない値であり、ボトルの透明性も 1.0%と良好であった。

また、内容物の漏れ試験でも、問題はなく、口栓部の変形もなかった。

ボトルの AA 含有量は 16.3ppm と問題のない値であった。

5000 本以上の連続延伸ブロー成形を実施したが、金型汚れは認められず、またボトルの透明性も良好であった。

【0140】

(実施例 2)

実施例 1 と同様の製造方法で得られた、水処理済み PET を振動式篩分工程および気流分級工程で処理してファイン及びフィルム状物の含有量を約 50ppm とした。

次いで、接触処理用ポリエチレン配管の長さを 1m、処理時のポリエステル単位時間当たり処理量(トン/時)を約 2 トン/時とする以外は、実施例 1 と同様にしてポリエチレンとの接触処理およびファイン等除去処理を行った。

得られた PET の極限粘度は 0.74 デシリットル/グラム、DEG 含有量は 2.7 モル%、環状 3 量体

removal treatment is done was transported with approximately 3 ton/hr and contact process was done.

After contact process, it treated with stream classification step, removed fine and the film.

【0138】

As for intrinsic viscosity of PET which it acquires as for 0.74 deciliter /gram, DEG content as for content of 2.7 mole %, cyclic trimer as for 0.30 weight %, cyclic trimer increased weight as for 0.04 weight %, average density as for 1.4032 g/cm³, AA content as for 3.0 ppm, fine content as for melting point of approximately 55 ppm, fine as for 248 deg C, polyethylene content they were approximately 10 ppb.

In addition as for Ge content in PET as for 49 ppm, P content they were 30 ppm.

【0139】

evaluation was executed with molded sheet and biaxial stretching molded bottle concerning this PET.

Result is shown in Table 1.

As for haze of molded sheet 5.3%, as for molded sheet haze mottling 0.1%, as for the Tcl as for density of 162 deg C, mouth part as for 1.378 g/cm³, mouth part density deviation at 0.001 g/cm³ and value which does not have problem, also transparency of the bottle was 1.0% satisfactory.

In addition, even with leakage test of contents, there was not a problem, there was not either deformation of mouth part.

AA content of bottle was 16.3 ppm and value which does not have problem.

continuous drawing blow molding of 5000 or more was executed, but mold fouling was not recognized, in addition also transparency of bottle was satisfactory.

【0140】

(Working Example 2)

It acquired with manufacturing method which is similar to Working Example 1, treating the water treatment being completed PET with shaker type sieve classification step, and stream classification step it designated content of fine and film as approximately 50 ppm.

Next, length of polyethylene pipe for contact process other than designating the per unit time treated amount (ton/hr) of polyester of 1 m, treatment time as approximately 2 ton/hr, removal treatment such as contact process and fine of polyethylene was done to similar to Working Example 1.

As for intrinsic viscosity of PET which it acquires as for 0.74 deciliter /gram, DEG content as for content of 2.7 mole %,

の含有量は 0.30 重量%、環状 3 量体増加量は 0.04 重量%、平均密度は 1.4031 g/cm^3 、AA 含有量は 3.0ppm、ファイン含有量は約 50ppm、ファインの融点は 249 deg C、ポリエチレン含有量は約 13ppb であった。

【0141】

この PET について成形板及び二軸延伸成形ボトルによる評価を実施した。

結果を表 1 に示す。

成形板のヘイズは 5.5%、成形板ヘイズ斑は 0.1%、Tcl は 160 deg C、口栓部の密度は 1.380 g/cm^3 、口栓部密度偏差は 0.001 g/cm^3 と問題のない値であり、ボトルの透明性も 1.3% と良好であった。

また、内容物の漏れ試験でも、問題はなく、口栓部の変形もなかった。

ボトルの AA 含有量は 15.8ppm と問題のない値であった。

5000 本以上の連続延伸ブロ-成形を実施したが、金型汚れは認められず、またボトルの透明性も良好であった。

【0142】

(実施例 3)

実施例 1 と同様の製造方法で得られた、水処理済み PET を振動式篩分工程および気流分級工程で処理してファイン及びフィルム状物を除去した後、気流分級工程の下に設置した輸送用容器充填工程に接続する SUS304 製の重力輸送配管の一部に、直鎖状低密度ポリエチレン(MI=約 0.9 g/10 分 、密度=約 0.923 g/cm^3)製の直径約 1cm、長さ約 20cm の棒状体を 3 本取り付け付けた接触装置を接続した垂直配管内部を単位時間当たり処理量(トン/時)、約 4 トン/時で落下させて接触処理を行った。

この接触処理後、気流分級工程でさらに処理した。

結果を表 1 に示す。

成形板のヘイズ、ボトルのヘイズやヘイズ斑、厚み斑および内容物の漏れ試験の結果は問題なかった。

5000 本以上の連続延伸ブロ-成形を実施したが、金型汚れは認められず、またボトルの透明

cyclic trimer as for 0.30 weight %, cyclic trimer increased weight as for 0.04 weight %, average density as for 1.4031 g/cm^3 , AA content as for 3.0 ppm, fine content as for melting point of approximately 50 ppm, fine as for 249 deg C, polyethylene content they were approximately 13 ppb.

【0141】

evaluation was executed with molded sheet and biaxial stretching molded bottle concerning this PET.

Result is shown in Table 1.

As for haze of molded sheet 5.5%, as for molded sheet haze mottling 0.1%, as for the Tc1 as for density of 160 deg C, mouth part as for 1.380 g/cm^3 , mouth part density deviation at 0.001 g/cm^3 and value which does not have problem, also transparency of the bottle was 1.3% satisfactory.

In addition, even with leakage test of contents, there was not a problem, there was not either deformation of mouth part.

AA content of bottle was 15.8 ppm and value which does not have problem.

continuous drawing blow molding of 5000 or more was executed, but mold fouling was not recognized, in addition also transparency of bottle was satisfactory.

【0142】

(Working Example 3)

It acquired with manufacturing method which is similar to Working Example 1, treating the water treatment being completed PET with shaker type sieve classification step, and stream classification step after removing fine and film, in portion of gravity transport pipe of SUS304 which you connect to container filling step for transport which it installs under stream classification step, linear low density polyethylene (MI= approximately 0.9 g/10 min , density = approximately 0.923 g/cm^3) make vertical pipe interior which connects contact equipment which 3 installs rod of diameter approximately 1 cm, length approximately 20 cm per unit time treated amount (ton/hr), falling with approximately 4 ton/hr, it did the contact process.

After this contact process, furthermore it treated with stream classification step.

Result is shown in Table 1.

problem there was not a result of leakage test of haze and the haze mottling, uneven thickness or contents of haze, bottle of molded sheet.

continuous drawing blow molding of 5000 or more was executed, but mold fouling was not recognized, in addition

性も良好であった。

【0143】

(実施例 4)

重縮合触媒として非晶性二酸化ゲルマニウムのエチレングリコール溶液を用いる以外は実施例 1 と同様にして、極限粘度が 0.74 デシリットル/グラム、DEG 含有量が 2.7 モル%、環状 3 量体の含有量が 0.31 重量%、平均密度は 1.4032 g/cm³、AA 含有量が 3.0 ppm の PET を製造し、次いで、実施例 1 と同一条件でポリエチレン部材との接触処理を実施した。

ポリエチレン含有量は約 10ppb であった。

また PET 中の Ge 含有量は 48ppm、P 含有量は 29ppm であった。

得られた PET、これを成形した成形板および二軸延伸成形ボトルの特性を表 1 に示す。

結果は問題なかった。

【0144】

(比較例 1)

固相重合前、水処理前、接触処理前および接触処理後、のファイン等除去工程を省略し、全工程中のファイン等除去処理を実施しない以外は実施例 1 と同様にして PET を製造した。

この PET 中に含有されるファインの融点は、285 deg C であった。

得られた PET、これを成形した成形板及び二軸延伸成形ボトルの特性を表 1 に示す。

得られた PET の極限粘度は 0.74 デシリットル/グラム、DEG 含有量は 2.7 モル%、環状 3 量体の含有量は 0.30 重量%、環状 3 量体増加量は 0.04 重量%、平均密度は 1.4031 g/cm³、AA 含有量は 3.0 ppm、ファイン含有量は約 6200 ppm、ファイン融点は 285 deg C であった。

成形板のヘイズ、成形板ヘイズ斑およびボトルの透明性は問題があり、口栓部の結晶化速度が速すぎ、内容物の漏れ試験では内容物の漏れが認められた。

【0145】

(比較例 2)

固相重合前、水処理前、接触処理前および接

also transparency of bottle was satisfactory.

【0143】

(Working Example 4)

Other than using ethyleneglycol solution of amorphous germanium dioxide as condensation catalyst, intrinsic viscosity 0.74 deciliter /gram, DEG content content of 2.7 mole %, cyclic trimer as for 0.31 weight %, average density 1.4032 g/cm³, AA content PET of 3.0 ppm was produced with as similar to Working Example 1, next, the contact process of Working Example 1 and polyethylene part material was executed with identical condition.

polyethylene content was approximately 10 ppb.

In addition as for Ge content in PET as for 48 ppm, P content they were 29 ppm.

PET, this which it acquires characteristic of molded sheet and biaxial stretching molded bottle which formed is shown in Table 1.

problem there was not a result.

【0144】

(Comparative Example 1)

removal process such as before solid phase polymerization, before water treatment, before contact process and after contact process and fine was abbreviated, besides such as fine in all steps removal treatment is not executed PET was produced with as similar to Working Example 1.

melting point of fine which is contained in this PET was 285 deg C.

PET, this which it acquires characteristic of molded sheet and biaxial stretching molded bottle which formed is shown in Table 1.

As for intrinsic viscosity of PET which it acquires as for 0.74 deciliter /gram, DEG content as for content of 2.7 mole %, cyclic trimer as for 0.30 weight %, cyclic trimer increased weight as for 0.04 weight %, average density as for 1.4031 g/cm³, AA content as for 3.0 ppm, fine content as for approximately 6200 ppm, fine melting point they were 285 deg C.

haze, molded sheet haze mottling of molded sheet and transparency of bottle was a problem, the crystallization rate of mouth part passed, speed with leakage test of contents could recognize a leak of contents.

【0145】

(Comparative Example 2)

removal process such as before solid phase polymerization,

触処理後、のファイン等除去工程を省略し、また接触処理用ポリエチレン製棒状体を直径約1cm、長さが15cmのポリエチレン製棒状体1本に、また接触時のPETの単位時間当たり処理量(トン/時)を約15トン/時に変更する以外は実施例3と同様にしてPETを製造した。

このPET中に含有されるファインの融点は、285 deg Cであった。

得られたPET、これを成形した成形板及び二軸延伸成形ボトルの特性を表1に示す。

得られたPETの極限粘度は0.74デシリットル/グラム、DEG含有量は2.7モル%、環状3量体の含有量は0.30重量%、環状3量体増加量は0.04重量%、平均密度は1.4031g/cm³、AA含有量は3.0ppm、ファイン含有量は約6000ppm、ファイン融点は285 deg Cであった。

成形板のヘイズ、成形板ヘイズ斑およびボトルの透明性は問題があり、口栓部の結晶化速度が速すぎ、内容物の漏れ試験では内容物の漏れが認められた。

【0146】

【表1】

before water treatment, before contact process and after contact process and fine was abbreviated, in addition polyethylene rod for contact process diameter approximately 1 cm, length in polyethylene rod 1 of 15 cm, in addition other than modifying per unit time treated amount (ton/hr) of PET when contacting in approximately 15 ton/hr, produced PET with assimilar to Working Example 3.

melting point of fine which is contained in this PET was 285 deg C.

PET, this which it acquires characteristic of molded sheet and biaxial stretching molded bottle which formed is shown in Table 1.

As for intrinsic viscosity of PET which it acquires as for 0.74 deciliter /gram, DEG content as for content of 2.7 mole %, cyclic trimer as for 0.30 weight %, cyclic trimer increased weight as for 0.04 weight %, average density as for 1.4031 g/cm³, AA content as for 3.0 ppm, fine content as for approximately 6000 ppm, fine melting point they were 285 deg C.

haze, molded sheet haze mottling of molded sheet and transparency of bottle was a problem, the crystallization rate of mouth part passed, speed with leakage test of contents could recognize a leak of contents.

【0146】

[Table 1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
A	220	1099	47	220	220	3
工程①前でのファイン等除去処理	有り	有り	有り	有り	無し	無し
ファイン含有量(ppm)	20	20	20	30	3500	3530
ファインの融点(°C)	254	255	255	251	275	279
工程②前でのファイン等除去処理	有り	有り	有り	有り	無し	無し
ファイン含有量(ppm)	40	50	40	50	5700	5750
ファインの融点(°C)	248	248	249	248	284	282
工程③前でのファイン等除去処理	有り	有り	有り	有り	無し	無し
ファイン含有量(ppm)	50	50	50	50	6900	6930
ファインの融点(°C)	248	248	249	248	285	285
工程④のファイン等除去処理	有り	有り	有り	有り	無し	無し
得られたPETの特性						
IV(dL/g)	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74
CT重(重量%)	0.30	0.30	0.30	0.31	0.30	0.30
ΔCT重(重量%)	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
ベント平均密度(g/cm³)	1.4032	1.4031	1.4031	1.4032	1.4031	1.4031
DEG含有量(mol%)	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
AA含有量(ppm)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
ファイン含有量(ppm)	55	50	50	50	6200	6000
ファインの融点(°C)	248	249	248	248	285	285
成形板Tol(°C)	162	160	164	161	140	141
成形板ヘイズ(N)	5.3	5.5	5.0	5.6	52.5	35.7
成形板ヘイズ(B)	0.1	0.1	0.1	0.1	6.8	4.5
水処理						
粒子数個/10ml	1700	1700	1700	1700	1700	1700
Na含有量(ppm)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Mg含有量(ppm)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Ca含有量(ppm)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Si含有量(ppm)	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
リサイクル水粒子数(個/10ml)	15000	15000	15000	15000	15000	15000
ボロ部						
密度(g/cm³)	1.378	1.380	1.377	1.378	1.395	1.391
密度偏差(g/cm³)	0.001	0.001	0.001	0.001	0.023	0.020
変形	無し	無し	無し	無し	無し	無し
内容物漏れ	無し	無し	無し	無し	漏れあり	漏れあり
ヘイズ(N)	1.0	1.3	1.0	1.1	11.8	9.5
AA含有量(ppm)	16.3	15.8	16.0	16.5	16.0	16.3
部材の表面積(cm²)						

A=

単位時間当たりのポリエステル処理量(トン/時)

【0147】

【発明の効果】

本発明のポリエステルの製造方法は、水処理工程によって水と接触処理した、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートであるポリエステルを、ポリオレフィン樹脂製部材、ポリアミド樹脂製部材、ポリアセタール樹脂製部材のうち少なくともいずれか一種の部材と接触処理したあと、ファインおよび/またはフィルム状物を除去する製造方法であり、得られたポリエステルを用いると、シート成形、ボトル成形等において金型汚れが少なくなり、長時間、多数の成形体を透明性が優れた状態で容易に成形することができる。

そして、透明性がよく、耐熱寸法安定性が優れ、口栓部の結晶化が適正で、かつ結晶化速度変動が非常に少ない中空成形体を得ること

[0147]

[Effects of the Invention]

Water and contact process it did manufacturing method of polyester of this invention, with water treatment step, when polyester where main repeat unit is ethylene terephthalate, among polyolefin resin member, polyamide resin member, polyacetal resin member at least member and contact process of any one kind afterdoing, polyester which with manufacturing method which removes fine and/or film, is acquired is used, mold fouling decreases in sheet molding, bottle molding etc, lengthy, multiple molded article it can form easily with state where transparency is superior.

And, transparency is good, dimensional stability on heating is superior, crystallization of mouth part is proper, hollow molded article whose at same time crystallization rate

ができる。

これは、前記熱可塑性樹脂からなる部材と接触処理する際に前記部材より剥離したり、欠落した前記熱可塑性樹脂の細粒または塊状体が除去されるため、得られた成形体の透明性等の特性が改良されるためである。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例において使用した段付成形板の平面図

【図2】

図1の段付成形板の側面図

【図3】

実施例で用いた水処理装置の概略図である。

【符号の説明】

1

原料チップ供給口

2

オーバーフロー-排出口

3

ポリエステルチップと処理水との排出口

4

水切り装置

5

ファイン除去装置

6

配管

7

リサイクル水または/およびイオン交換水の導入口

8

吸着塔

9

イオン交換水導入口

Drawings

【図1】

fluctuation is very little can be acquired.

fine grain or massive body of aforementioned thermoplastic resin where this when member and contact process which consist of aforementioned thermoplastic resin doing, peels off from aforementioned member, because omission does is removed, is because transparency or other characteristic of molded article which is acquired is improved.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1]

top view of stepped molded sheet which is used in Working Example

[Figure 2]

side view of stepped molded sheet of Figure 1

[Figure 3]

It is a conceptual diagram of water treatment device which is used with Working Example.

[Explanation of Symbols in Drawings]

1

starting material chip supply port

2

overflow exit aperture

3

exit aperture of polyester chip and treated water

4

water cutting apparatus

5

fine removal apparatus

6

pipe

7

inlet of recycled water and/or deionized water

8

adsorption column

9

deionized water inlet

[Figure 1]



[Figure 2]



[Figure 3]

